
4001

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & Cie,

ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

Paris. — Quai des Grands-Augustins 55.

160710-62

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX CENT CINQUANTE-QUATRIÈME.

DEUXIÈME PARTIE : MARS-AVRIL 1962.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

—

1962

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 5 MARS 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **PRÉSIDENT** annonce la mort, survenue à Boitsfort-Bruxelles, le 2 mars 1962, de M. **CHARLES DE LA VALLÉE-POUSSIN**, Associé étranger. Il invite à l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **PAUL MONTEL**.

CORRESPONDANCE.

M. **J. VAN MIEGHEM**, Secrétaire général du **CONSEIL INTERNATIONAL DES UNIONS SCIENTIFIQUES**, au nom de cet Organisme, adresse des condoléances à l'occasion de la mort de M. *Joseph Pérès*.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **PIERRE PRUVOST**, en mémoire et au nom du regretté **PAUL FALLOT** qui en avait écrit la *Préface*, présente à l'Académie un Ouvrage édité par le Centre national de la recherche scientifique et rédigé par M. PIERRE BORDET : *Recherches géologiques dans l'Himalaya du Népal, région du Makalu.*

C'est entre 1950 et 1960 que les grands sommets himalayens ont été gravis les uns après les autres. Les Français, pour leur compte, ont vaincu l'Annapurna (8 100 m) et le Makalu (8 470 m).

Les expéditions françaises au Makalu (1954-1955) ont été accompagnées par deux géologues, P. Bordet et M. Latreille, grâce à des subventions spéciales du C. N. R. S. Le livre présenté est le résultat des observations faites au cours de ces deux expéditions, complétées par des éléments rapportés par P. Bordet d'autres courses dans le Népal central et occidental.

La première partie comporte la description du pays népalais traversé, des itinéraires parcourus, des matériaux pétrographiques rapportés, ainsi que de la structure de cette partie de l'Himalaya. La deuxième partie,

après une revue bibliographique sommaire, fait le point des connaissances actuelles sur cette chaîne et en propose une interprétation stratigraphique et tectonique aussi objective que possible.

Cinq panoramas pris dans les environs de l'Everest donnent une idée de la morphologie des plus hautes régions du monde. Une carte au 250 000e situe, les uns par rapport aux autres, les grands accidents tectoniques et les grands ensembles stratigraphiques rencontrés. Une carte au 50 000e, dont le fond topographique a été dessiné par l'auteur, présente la première esquisse géologique publiée de la région Makalu-Everest.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Denis Mayer. *Mise en évidence de la recristallisation de fils de plomb autour de la température ordinaire par étude de leur comportement au cours de l'essai de traction* [Développement d'une Note parue dans les *Comptes rendus* ([1])].

2° Bernard George et Roland Bigot. *Étude expérimentale du mécanisme d'évacuation de la chaleur dans les bains de trempe* [Id. ([2])].

3° Boris Rybak. *Cours de zoophysiologie.* I.

4° Monographs of the physiological Society. *Secretory mechanisms of the gastro-intestinal tract*, by R. A. Gregory.

5° Commisariat à l'énergie atomique. *Contribution à l'étude de la réactivité du graphite vis-à-vis du gaz carbonique et de l'air*, par Michel Jacquet (Thèse, Nancy).

6° Id. *Contribution à la théorie de la matière nucléaire à basse densité*, par Madan Lal Mehta (Thèse, Paris).

7° Gérard Holton. *Johannes Kepler et les origines philosophiques de la physique moderne* (Conférence donnée au Palais de la Découverte).

8° Jean Dieudonné. *L'œuvre mathématique de C. F. Gauss* (Id.).

9° Histoire de la médecine. *Jubilé scientifique du Docteur Ernest Wickersheimer et du Docteur Louis Chauvois.*

10° The CCTA/IUCN symposium on the conservation of nature and natural resources in modern African States. *Address delivered by His Excellency Sir Richard Turnbull, K. C. M. G., Governor of Tanganyika on 5th september* 1961 *at the opening session.*

11° Laura Guggenbuhl. *Gergonne, founder of the " Annales de mathématiques ". — Journey to Delos. — The international colloquium on differential geometry and topology. — Topology.*

12° Académie des sciences de l'U. R. S. S. *Biblioteka Akademii nauk S. S. S. R. v* 1960 *godu.* (*Bibliothèque de l'Académie des sciences de l'U.R.S.S. en* 1960.

13° Académie des sciences du Kazakstan. *Troudy astrofizitcheskogo Instituta*, I, II (*Travaux de l'Institut d'astrophysique*).

DÉLÉGATIONS.

Sont désignés pour représenter l'Académie

— au 81e **Congrès** annuel de l'**Association française pour l'Avancement des Sciences** qui se tiendra à Strasbourg, du 9 au 14 juillet 1962 : M. **René Thiry**;

— aux Cérémonies du 50e anniversaire de la **Diffractions des Rayons X**, qui auront lieu à Munich, du 25 au 27 juillet 1962 : MM. **Jean-Jacques Trillat** et **Jean Wyart**.

(1) 252, 1961, p. 1601.
(2) 252, 1961, p. 1916.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Sur le corps des quotients de l'algèbre enveloppante d'une algèbre de Lie.* Note (*) de M. **Pierre Bernat**, présentée par M. Gaston Julia.

L'objet de ce travail est la recherche de conditions suffisantes pour que le centre de ce corps soit extension transcendante pure du corps de base.

On sait (¹) que l'algèbre enveloppante U d'une algèbre de Lie $\mathfrak{g}$ de dimension finie sur un corps possède un corps des quotients K à droite *et* à gauche. On exploite ce fait pour montrer que K se comporte « à peu près » comme un corps de fractions rationnelles, lorsque $\mathfrak{g}$ possède assez d'idéaux, et qu'il existe des dérivations de K prolongeant celles de U. On définit alors un procédé de descente permettant de construire le centre de K, ce qui fournit les conditions suffisantes annoncées. Dans le cas des algèbres de Lie nilpotentes, les mêmes méthodes permettent d'établir que le centre du corps des quotients de U est le corps des quotients du centre de U, ce qui généralise un résultat connu (²).

Soient U une algèbre associative sur un corps commutatif Ω, U′ une sous-algèbre de U, $x \in U - U'$. Un élément de U ayant des expressions de la forme $\sum x^k a_k$ $\left(\text{resp. } \sum a_k x^k\right)$, où $a_k \in U'$, sera dit *polynome (en x) à droite* (resp. *à gauche*) sur U′. Son degré est égal au plus grand des k tels que $a_k \neq 0$. En général un même élément peut avoir des expressions de degrés différents. $U'\{x\}$ désigne l'espace vectoriel à droite sur Ω des polynomes (en x) à droite sur U′. Un élément $x \in U - U'$ est *transcendant* sur U′ si $\sum x^k a_k = 0$ implique $a_k = 0$ pour tout k.

Lemme 1. — *Soient $\mathfrak{g}$ une algèbre de Lie de dimension finie sur un corps Ω, $\mathfrak{g}'$ un idéal de codimension* 1 *de $\mathfrak{g}$, $x \in \mathfrak{g} - \mathfrak{g}'$, U (resp. U′) l'algèbre enveloppante de $\mathfrak{g}$ (resp. $\mathfrak{g}'$), K (resp. K′) le corps des quotients de U (resp. U′). Alors :*

(I) *Tout $a \in K'\{x\}$ s'exprime de manière unique comme polynome en x à droite (ou à gauche) sur K′, et a un degré bien déterminé, noté* $\deg_{K'}$, *indépendant du choix de x dans $\mathfrak{g} - \mathfrak{g}'$. $K'\{x\}$ est une sous-algèbre de K; si $a, b \in K'\{x\}$, et $ab \neq 0$, alors* $\deg_{K'}(ab) = \deg_{K'} a + \deg_{K'} b$.

(II) *Pour tout $\alpha \in K$ il existe $a, b, c, d \in U$ tels que $\alpha = a^{-1} b = cd^{-1}$. En outre,* $\deg_{K'} b - \deg_{K'} a = \deg_{K'} c - \deg_{K'} d$; *la valeur commune de ces deux différences, qui ne dépendent que de α, est le degré de α par rapport à K′, noté* $\deg_{K'}$; *si $\alpha, \beta \in K$, alors $\alpha\beta \neq 0$ implique* $\deg_{K'}(\alpha\beta) = \deg_{K'}\alpha + \deg_{K'}\beta$, $\alpha + \beta \neq 0$ *implique* $\deg_{K'}(\alpha + \beta) \leq \sup(\deg_{K'}\alpha, \deg_{K'}\beta)$.

(III) *Étant donnés* P, $Q \in K'\{x\}$, *il existe* R, $S \in K'\{x\}$ (*resp.* R', $S' \in K'\{x\}$), *déterminés de manière unique, tels que* $P = RQ + S$ *et* $\deg_{K'} S < \deg_{K'} Q$ (*resp.* $P = QR' + S'$ *et* $\deg_{K'} S' < \deg_{K'} Q$).

Lemme 2. — *Toute dérivation d'une algèbre* A *ayant un corps des quotients à droite et à gauche* K *se prolonge d'une manière unique en une dérivation de* K.

La démonstration, assez triviale, utilise essentiellement le fait que, pour tout $\alpha \in K$, il existe a, b, c, $d \in A$ tels que $\alpha = a^{-1} b = cd^{-1}$.

Lemme 3. — Notations et hypothèses du lemme 1 : $\deg = \deg_{K'}$. *Soit* ∂ *un ensemble de dérivations de* U, *laissant stable* U', *et, pour tout* $D \in \partial$, *soit* $\bar{D}$ *le prolongement de* D *à* K. *Soient* $\bar{\partial}$ *l'ensemble des* $\bar{D}$, N *l'ensemble des éléments de* K *annulés par tous les* $\bar{D}$, $M = N \cap K'\{x\}$, $N' = K' \cap N$. *Alors* $K'\{x\}$ *est stable pour* $\bar{\partial}$. *Si, en outre, pour tout* $u \in U$ *et pour tout* $D \in \partial$, $\deg Du \leqq \deg u$ *si* $Du \neq 0$, *alors :*

(I) *Si* a, b, c, $d \in K'\{x\}$, *tous* $\neq 0$, *sont tels que* $a = cb + d$ *ou* $a = bc + d$, $\deg d < \deg b$, $a \in M$ *et* $b \in M$, *alors* $c \in M$ *et* $d \in M$.

(II) N *est le corps engendré par* M *dans* K.

(III) *Si* $N \not\subset K'$, *il existe* $a \in N - N'$ *transcendant sur* N' *et tel que* N *soit le corps engendré par* N' *et* a *dans* K.

Démonstration. — La stabilité de $K'\{x\}$ pour $\bar{\partial}$ résulte de celles de U et U' pour ∂. Soit $\pi \in N$ tel que $\deg \pi \geqq 0$. Il existe a, b, a_1, $r_0 \in K'\{x\}$ tels que $\pi = ab^{-1} = r_0 + a_1 b^{-1}$, $\deg a \geqq \deg b > \deg a_1$. Alors $a_1 b^{-1}$, $r_0 \in N$: sinon $\deg \bar{D}(r_0) = \deg \bar{D}(a_1 b^{-1}) < 0$. Résultat analogue si l'on écrit $\pi = c^{-1} d$, ce qui prouve (I). Pour tout $\pi \in N$, soient a, $b \in K'\{x\}$ tels que $\pi = ab^{-1}$, et que $\sup(\deg a, \deg b)$ soit minimal. Posons

$$d(\pi) = \sup(\deg a, \deg b).$$

Le raisonnement précédent permet alors d'établir (II) par récurrence sur $d(\pi)$. $N \not\subset K'$ implique, d'après (II), $M \not\subset K'$. Soient $\tilde{N} = M - K' \cap M$, d le degré minimal des éléments de $\tilde{N}$, $a \in \tilde{N}$ de degré d. Utilisant (I) et le lemme I, on montre que : 1° les degrés des éléments de $\tilde{N}$ sont multiples de d; 2° les éléments de M sont les polynomes en a à droite ou à gauche sur N'; 3° a est transcendant sur N'. (III) résulte alors de (II).

Théorème. — *Soient :*

Ω *un corps commutatif;*

$\mathfrak{g}$ *une algèbre de Lie de dimension finie* n *sur* Ω;

U *l'algèbre enveloppante de* $\mathfrak{g}$;

K *le corps des quotients de* U.

S'il existe une suite $\mathfrak{g} = \mathfrak{g}_1 \supset \mathfrak{g}_2 \supset \ldots \supset \mathfrak{g}_n \supset \mathfrak{g}_{n+1} = 0$ *d'idéaux de* $\mathfrak{g}$ *tels que* $\dim(\mathfrak{g}_i/\mathfrak{g}_{i+1}) = 1$, *alors le centre de* K *est une extension transcendante pure de* Ω *de degré* $\leqq n$.

Démonstration. — Soient U_i l'algèbre enveloppante de $\mathfrak{g}_i$, K_i le corps des quotients de U_i, K^0 le centre de K, $K_i^0 = K^0 \cap K_i$, $x_i \in \mathfrak{g}_i - \mathfrak{g}_{i+1}$, D_i la dérivation de K prolongeant ad x_i. U_j et K_j sont stables pour D_i : on désignera encore éventuellement par D_i la restriction de D_i à K_j. Les D_i engendrent sur Ω l'espace vectoriel δ des dérivations de K prolongeant les dérivations intérieures de $\mathfrak{g}$. On posera $K_{n+1} = \Omega$. Pour $i < n + 1$, on peut considérer K_i comme le corps des quotients de $K_{i+1}\{x_i\}$ et δ comme un ensemble de dérivations de K_i. On notera $\deg_i$ le degré par rapport à K_{i+1} défini dans K_i. Alors, pour tout $u \in U_i$, et pour tout $D \in \delta$: $\deg_i Du \leqq \deg_i u$, si $Du \neq 0$. On applique alors le lemme 3. Si $K^0 \neq \Omega$, soient $j_1, \ldots, j_p$, $1 \leqq j_1 < \ldots < j_p \leqq n$ la suite des j tels que $K_j^0 \neq K_{j+1}^0$. Il existe $a_1, \ldots, a_p \in K^0$ tels que $K_{j_i}^0 = K_{j_i+1}^0(a_i)$, avec a_i transcendant sur $K_{j_i+1}^0$. Pour les autres indices, $K^0 = K_{j+1}^0$. Par suite, $K^0 = K_{j_1}^0 = \Omega(a_1, \ldots, a_p)$ et (a_i) est une famille algébriquement libre sur Ω.

Le théorème est valable en particulier pour les algèbres de Lie nilpotentes de dimension finie (théorème d'Engel), et pour les algèbres de Lie résolubles de dimension finie sur un corps algébriquement clos et de caractéristique nulle (théorème de Lie).

Cas des algèbres de Lie nilpotentes de dimensions finies. — On garde les notations précédentes. Tout élément de U a une expression unique de la forme $a = \sum_{(i)} x_1^{i(1)} \ldots x_n^{i(n)} a_{(i)}$, avec $(i) = [i(1), \ldots, i(n)] \in \mathbb{N}^n$, $a_{(i)} \in \Omega$. Munissant $\mathbb{N}^n$ de l'ordre lexicographique $[(\alpha_1, \ldots, \alpha_n) < (\beta_1, \ldots, \beta_n)$ signifie qu'il existe j tel que $\alpha_j < \beta_j$, et que $\alpha_i = \beta_i$ pour $i < j]$, on définit le multidegré de a, deg a, comme le plus grand des (i) tels que $a_{(i)} \neq 0$. On montre alors aisément que $ab \neq 0$ implique $\deg ab = \deg a + \deg b$ et $\deg Da < \deg a$ pour tout $D \in \delta$, si $Da \neq 0$. Le centre du corps des quotients de U est le corps des quotients du centre de K ([3]). Soit, en effet, $z = ab^{-1} \in K^0$, a, $b \in U$. On choisit a, b de sorte que le multidegré de a soit minimal. Pour $D \in \delta$, $0 = \overline{D}z = (Da)\, b^{-1} - ab^{-1}(Db)b^{-1}$, d'où, si $Db \neq 0$, $Da = ab^{-1}\, Db$, $(Da)(Db)^{-1} = ab^{-1}$. Or $\deg Da < \deg a$, donc $Db = 0$ et alors $Da = 0$.

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) N. Bourbaki, *Groupes et Algèbres de Lie*, Exercice 10, 2.

(2) J. Dixmier, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 85, 1957, p. 325-388, prop. I.

(3) Je dois à J. Dixmier d'importantes simplifications dans la démonstration de ce dernier résultat.

ALGÈBRE. — *Équivalences de fermeture et systèmes d'idéaux.*
Note (*) de M. **Julien Querré**, présentée par M. René Garnier.

Dans cette Note, nous interprétons certaines propriétés des r-systèmes d'idéaux de Lorenzen-Prüfer à l'aide d'équivalences de fermeture [1]. Nous sommes ainsi conduits à une caractérisation nouvelle de quelques types usuels d'anneaux. Les notations et définitions sont dans [1], [2], [3], [4].

G est un groupe multiplicatif abélien préordonné et préfiltrant. On note S l'ensemble des entiers de G et $\mathcal{M}(G)$ l'ensemble des parties non vides et minorées de G. La multiplication, la relation d'ordre et la résiduation s'entendant dans l'ensemble des parties de G au sens habituel, $\mathcal{M}(G)$ est un demi-groupe résidutif. En effet, d'une part, si X et Y sont des parties minorées et a une minorante de X on a $X \subseteq (a)$ en notant (a) le sous-ensemble aS formé par les éléments x de G tels que $a \leqq x$; d'autre part, si $x \in X:Y$ on a $Yx \subseteq X$, d'où $Yx \subseteq (a)$ et si $b \in Y$ il vient $x \in (b^{-1}a)$, c'est-à-dire que $b^{-1}a$ est une minorante de $X:Y$. Enfin $\mathcal{M}(G)$ est évidemment un demi-groupe au sens de la multiplication des complexes.

Tout r-système total d'idéaux sur G définit une application de fermeture que nous noterons r et dont l'équivalence de fermeture $\mathcal{H}_r$ associée est régulière pour la multiplication.

$$X, Y \in \mathcal{M}(G), \qquad X \equiv Y(\mathcal{H}_r) \iff X_r = Y_r.$$

La régularité de $\mathcal{H}_r$ est conséquence, du théorème 2 [1], car $X_r Y \subseteq (XY)_r$.

L'ensemble G_r des r-idéaux est donc l'ensemble des fermés dans r. C'est un demi-groupe pour la r-multiplication $A_r \circ B_r = (A.B)_r$, qui admet S pour élément unité.

On sait que la famille des applications r est un ensemble partiellement ordonné possédant un élément maximum v et un élément minimum s.

Théorème 1. — *L'équivalence de fermeture $\mathcal{H}_v$ est l'équivalence du type* A *associée à l'élément* S.

L'équivalence de fermeture $\mathcal{H}_s$ est l'équivalence du type F *associée à l'élément* S.

Notons $\mathcal{A}_S$ et $\mathcal{F}_S$ les équivalences de type A et F associées à S. Les fermetures α_S et γ_S associées à ces équivalences appartiennent à la famille des applications (r).

De plus, $S = S_r$ pour tout r, donc S est fermé dans toute fermeture r et $\mathcal{H}_r \subseteq \mathcal{A}_S$ [corollaire 1 [1]], d'où $r \leqq \alpha_S$ et donc $\alpha_S = v$.

De même, $X_r = S\,X_r:S$ entraîne $r = \gamma_S . r$, soit $\gamma_S \leqq r$ [2], d'où $\gamma_S = s$. On retrouve donc les résultats classiques $X_v = S:(S:X)$, $X_s = XS : S$.

L'intérêt de l'introduction des équivalences $\mathcal{H}_r$ apparaît avec l'isomorphisme $G_r \simeq \mathcal{M}(G)/\mathcal{H}_r$ et l'homomorphisme $\mathcal{M}(G) \sim \mathcal{M}(G)/\mathcal{H}_r$, ce qui va permettre de caractériser certaines propriétés de G_r par des propriétés

de $\mathcal{M}(G)$ et $\mathcal{H}_r$. Ainsi le groupe G vérifie la propriété $r-\beta$ totale si G_r est un groupe pour la r-multiplication, donc si l'ensemble-quotient $\mathcal{M}(G)/\mathcal{H}_r$ est un groupe. De même, G vérifie la propriété $r-\gamma$ totale si G_r est un semi-groupe pour la r-multiplication, donc si $\mathcal{H}_r$ est une équivalence simplifiable pour la multiplication dans $\mathcal{M}(G)$.

On peut donc énoncer en appliquant les résultats des Notes ([1]), ([2]), ([3]) :

THÉORÈME 2. — *Le groupe* G *vérifie la propriété* $r-\beta$ *totale si et seulement si le demi-groupe* $\mathcal{M}(G)$ *est* $\mathcal{A}$*-nomal et si* $r=v$. S *est alors l'élément bimaximum de* $\mathcal{M}(G)$ [théorème 4 ([3])].

THÉORÈME 3. — *La propriété* $r-\gamma$ *totale entraîne la propriété* $v-\beta$ *totale* [théorème 2 ([3])].

Le groupe G *vérifie la propriété* $r-\gamma$ *totale si et seulement si* $Y_r=(XY)_r:X$ *quels que soient* X *et* Y *appartenant à* $\mathcal{M}(G)$ [théorème 2 ([2])].

La propriété $r-s$ *totale entraîne la propriété* $v-\beta$ *totale et réciproquement.*

Justifions le dernier résultat $X_r:X_r=X_r:X$, car $\mathcal{H}_r$ est une équivalence régulière pour la multiplication [corollaire 2, ([4])] d'où $X:X\subseteq X_r:X=X_r:X_r\subseteq S$; S est donc élément bimaximum du demi-groupe $\mathcal{M}(G)$; $\mathcal{M}(G)$ est $\mathcal{A}$-nomal et G a la propriété $v-\beta$ totale.

Remarque. — Si G est un groupe non commutatif, préordonné, bilatère, filtrant, $\mathcal{M}(G)$ est encore un demi-groupe résidutif et avec des modifications convenables les résultats précédents subsistent.

THÉORÈME 4. — *Le groupe* G *vérifie la propriété* $s-\gamma$ *totale si et seulement si l'ensemble* $\mathcal{M}(G)$ *est* $\mathcal{F}$*-nomal* [corollaire 4 ([2])].

Le groupe G *vérifie la propriété* $s-\beta$ *totale si et seulement si l'ensemble* $\mathcal{M}(G)$ *est* $\mathcal{B}$*-nomal.*

Pour ce dernier point il suffit de remarquer que $s=v$, d'où $\mathcal{F}_S=\mathcal{A}_S$ équivalence $\mathcal{A}$-nomale, $\mathcal{F}_S$ est donc simplifiable, donc $\mathcal{F}$-nomale. La condition nécessaire et suffisante pour que $\mathcal{F}_S=\mathcal{A}_S$ est donc que $\mathcal{M}(G)$ soit un demi-groupe $\mathcal{B}$-nomal [chap. 2, théorème 19 ([5])].

THÉORÈME 5. — *Le groupe ordonné* G *vérifie la propriété* $t-\beta$ *totale si et seulement si l'ensemble* $\mathcal{M}(G)$ *est* $\mathcal{A}$*-nomalement fermé* ([6]).

Si G vérifie la propriété $t-\beta$ totale $X_t=\bigcup Y_v$ $(Y\subset X;$ Y finie non vide) est un v-idéal et comme $\mathcal{A}_S$ est régulière pour l'union $X\equiv\bigcup Y_v\equiv\bigcup Y\ (\mathcal{A}_S)$.

De même, $(X:S)_t=\bigcup Z_v$ $(Z\subset X:S;$ Z finie non vide) entraîne $X:S\equiv\bigcup Z_v\equiv\bigcup Z\equiv\bigcup SZ\ (\mathcal{A}_S)$.

Or $SZ\subseteq S(X:S)\subseteq X$. Comme X_t est fini on peut choisir X finie, donc SZ est une partie finie de X et l'on peut noter $SZ=Y$.

De même, $Y:S\subset X:S$. Comme $(X:S)_t$ est fini on peut choisir $X:S$ finie, donc $Y:S$ est une partie finie de $X:S$ et l'on peut noter $Z=Y:S$.

Il y a correspondance biunivoque entre l'ensemble des $Y = SZ$ et l'ensemble des $Z = Y:S$ [chap. 1, généralités, ([5])], donc

$$\bigcup_{Z \subset X:S} SZ = \bigcup_{Y \subset X} Y$$

d'où $X:S \equiv X\ (\mathfrak{A}_S)$ et $\mathfrak{M}(G)$ est $\mathfrak{A}$-nomalement fermé [théorème 21, chap. 3 ([5])]. Réciproquement soit $\mathfrak{M}(G)$ $\mathfrak{A}$-nomalement fermé

$$X_t \bigcup (S:Y_v) = \bigcup Y_v \bigcup (S:Y_v) = \bigcup (S:Y_v)\, Y_v,$$

$\mathfrak{M}(G)$ étant $\mathfrak{G}$-nomal $X_t \bigcup (S:Y_v) \equiv S\ (\mathfrak{A}_S)$, d'où

$$X_t : X_t \left[\bigcup (S:Y_v) \right] \equiv X_t : S \equiv X_t\ (\mathfrak{A}_S).$$

Mais $X_t : X_t \equiv S\ (\mathfrak{A}_S)$, d'où

$$S : \bigcup (S:Y_v) \equiv X_t\ (\mathfrak{A}_S), \qquad \text{d'ou} \qquad \bigcap S:(S:Y_v) \equiv X_t\ (\mathfrak{A}_S),$$

finalement

$$\bigcap Y_v \equiv X_t = \bigcup Y_v\ (\mathfrak{A}_S) \qquad \text{et donc} \quad X_v = Y_v = X_t;$$

X_t étant un v-idéal et $\mathfrak{M}$ (G) étant $\mathfrak{A}$-nomal, G a la propriété $t - \beta$ totale.

Il devient possible d'énoncer les caractérisations suivantes :

G *est un groupe totalement clos si et seulement si l'ensemble de ses parties non vides et minorées est* $\mathfrak{A}$-*nomal*; G *est un groupe archimédien discret si et seulement si l'ensemble de ses parties non vides et minorées est* $\mathfrak{B}$-*nomal*; G *ordonné est un groupe normal si et seulement si l'ensemble de ses parties non vides et minorées est* $\mathfrak{A}$-*nomalement fermé.*

Un anneau intègre est un anneau de valuation discret de rang un si et seulement si l'ensemble des parties non vides et minorées de son groupe de divisibilité est $\mathfrak{B}$-*nomal.*

On notera que si $\mathfrak{M}$ (G) est $\mathfrak{B}$-nomal il est $\mathfrak{B}$-nomalement fermé, car $s = v$ entraîne $t = v$ et $\mathfrak{M}$ (G) est $\mathfrak{A}$-nomalement fermé.

(*) Séance du 19 février 1962.

([1]) J. QUERRÉ, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 49.

([2]) J. QUERRÉ, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 974.

([3]) J. QUERRÉ, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 203.

([4]) K. E. AUBERT, *Thèse*, Paris, 1957.

([5]) I. MOLINARO, *Thèse*, Paris, 1956.

([6]) P. JAFFARD, *Les systèmes d'Idéaux*, Dunod, Paris, 1960.

ALGÈBRE. — *Notion de longueur pour une classe de modules gradués.* Note (*) de M. **Jean Guérindon**, transmise par M. Louis Antoine.

La filtration q-adique de certains modules nœthériens permet de définir une notion de longueur. On en déduit une caractérisation du radical des anneaux commutatifs et l'on généralise la notion d'anneau de Jacobson.

Tous les anneaux seront commutatifs et unitaires. Soit $E = E_0 \oplus E_1 \oplus \ldots$ un B-module gradué de type fini, B étant gradué, nœthérien $B = B_0 \oplus B_1 \oplus \ldots$, B_0 étant artinien. Si l'on désigne par a_n la longueur de Jordan-Hölder du A-module E_n et par $\Phi(z)$ la somme de la série $\sum a_n z^n$ (z variable complexe) on a le :

Théorème 1. — *La fonction $\Phi(z)$ représente pour $|z| < 1$ une fraction rationnelle $P(z)/Q(z)$, $P(z)$ étant un polynome à coefficients entiers et $Q(z) = (1 - z^{\alpha_1}) \ldots (1 - z^{\alpha_\rho})$ où $\alpha_1, \ldots, \alpha_\rho$ sont les degrés des générateurs x_i de B sur B_0.*

Le résultat s'établit par récurrence sur ρ en considérant l'endomorphisme $E \to x_\rho E$, le noyau et le conoyau correspondants. On en déduit que pour n grand on a $a_n = u_1^n P_1(n) + \ldots + u_k^n P_k(n)$ les P_j étant des polynomes en n. Lorsque les générateurs de B sont de degré 1 on retrouve les polynomes caractéristiques d'Hilbert-Samuel. Il existera dans le cas général un β minimal tel qu'on puisse prendre $Q = (1 - z^\alpha)^{\beta+1}$; cet entier β généralise la *dimension* du cas classique.

Soit alors A un anneau nœthérien et q un idéal de A. Soit F un A-module de type fini tel que F/qF soit artinien. Pour tout n la longueur de $q^n F/q^{n+1} F$ sera un entier b_n et l'on a, pour $|z| < 1$:

$$\sum b_n z^n = \frac{\psi_q(F)}{(1-z)^{d+1}} + \ldots + \varphi_q(F) + c_1(1-z) + \ldots + c_h(1-z)^h.$$

Théorème 2. — *On a $\varphi_q(F) = \lambda(F)$ pour tout A-module F de longueur finie $\lambda(F)$ si et seulement si q est contenu dans le radical de Jacobson de A.*

En effet si l'on a pour F $\varphi_q(F) = \lambda(F)$, on a pour tout n long $(E/q^n E) \leq \lambda$ et il existe k avec $q^{k+1} E = q^k E$ et λ est la longueur de $E/q^k E$. Comme $E' = \cap q^n E$ est l'ensemble des x de E tels que les diviseurs maximaux de q et de l'annulateur de x soient tous différents, on a $q \subseteq R$, R étant le radical de Jacobson de A. La réciproque est évidente.

Définition. — On appellera *longueur* d'un module E, de type fini sur un anneau semi-local A, le nombre $\varphi_R(E)$, R étant le radical de A.

Ce nombre est bien défini d'après le théorème précédent puisque E/RE est artinien; il généralise la longueur de E si E est lui-même artinien. Il peut être nul ($E = A$ = anneau de valuation discrète) et l'on peut *conjecturer* qu'il existe pour tout anneau local A de dimension 1, un A-module non nul E avec $\varphi_R(E) = 0$. Enfin si A n'est plus nécessairement nœthérien on a le :

Théorème 3. — *Le radical de Jacobson d'un anneau A est le plus grand idéal q tel que $\varphi_q(F) = \lambda(F)$ pour tout A-module F de longueur finie $\lambda(F)$.*

Si q est un idéal avec $q \nsubseteq M$, M étant maximal on a $\varphi_q(A/M) = 0$. Si $q \subseteq R$ (R radical de A) et si F est de longueur finie tout diviseur premier commun de q et de l'annulateur de F est maximal et l'on se ramène au théorème 2.

Plus généralement soit A un anneau commutatif unitaire *dont tout idéal maximal est de type fini*. Soit F un A-module de type fini dont le spectre maximal est fini. Posons $A' = A/\text{Ann}\, F$ et *soit* L' *le radical de* A'; L' est de type fini sur A', étant le produit d'un nombre fini d'idéaux maximaux. Filtrons F par les sous-modules $L'^n F$. Soit a_n la longueur du module artinien $L'^n F/L'^{n+1} F$ et soit $\Phi(z)$ la fonction associée à la série $\sum a_n z^n$. Comme A'/L' est artinien le théorème 1 s'applique, même si A n'est pas nœthérien, et *la fonction* $\Phi(z)$ *est une fraction rationnelle* de pole 1 au plus.

Le théorème suivant introduit une classe d'anneaux qui généralise celle des anneaux de Jacobson nœthériens :

THÉORÈME 4. — *Pour tout anneau commutatif unitaire dont tout idéal maximal est de type fini, il y a équivalence entre les propriétés suivantes : a. tout quotient de A qui ne possède qu'un nombre fini d'idéaux maximaux est anneau de Jacobson; b.* $\Phi(z)$ *est un polynome en z pour tout module* F *de type fini et de spectre maximal fini; c. tout module* F *de type fini et de spectre maximal fini est artinien; d. tout quotient de* A *avec un nombre fini d'idéaux maximaux est artinien; e. tout idéal premier non maximal de* A *est contenu en une infinité d'idéaux maximaux.*

En effet si l'on a (a) A' est un anneau de Jacobson en posant $A' = A/\text{Ann}F$. Alors L' est de type fini et composé d'éléments nilpotents; on a $L'^h = 0$ pour un h et l'on a (b). Si la condition (b) est réalisée il existe un $G = L'^h F = L'^{h+1} F$. Si M' est un élément du spectre maximal de G on a $L'G \subseteq M'G \subseteq G$ et $G = M'G$ et comme G et M' sont de type fini on a $G = 0$ et donc L' est nilpotent et nilidéal. Donc A' est artinien puisque tout idéal premier p' de A' est maximal donc de type fini (ce qui entraîne que A' est nœthérien). Finalement F est artinien et (c) est vraie. Supposons (c) réalisée; on a (d) en prenant un quotient de A. Évidemment (d) entraîne (a) et également (e). Enfin si (e) est vraie et si A n'a qu'un nombre fini d'idéaux maximaux, alors tout idéal premier de A est maximal donc de type fini. L'anneau A est tel que tout idéal premier est de type fini, il est donc nœthérien. Alors A est artinien et la propriété (d) est vérifiée. Le théorème est établi.

Un exemple d'anneau non nœthérien qui satisfait aux conditions précédentes est fourni par une somme directe *infinie* d'anneaux d'Artin (nœthériens par définition). Enfin un anneau de Jacobson satisfait à la condition (e) puisque tout idéal premier non maximal est intersection (infinie) d'idéaux maximaux. Le théorème 4 est donc valable pour un anneau de Jacobson nœthérien C : les propriétés (a) à (e) y sont alors vérifiées.

(*) Séance du 26 février 1962.

(*Faculté des Sciences de l'Université de Rennes.*)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Bidualité et structure des foncteurs dérivés de* $\varprojlim$ *dans la catégorie des modules sur un anneau régulier.* Note (*) de M. **Jan-Erik Roos**, présentée par M. Jean Leray.

Théorème 2. — *Soit* Λ *un anneau régulier,* I *un ensemble ordonné filtrant, et* $(M_\alpha, p_\alpha^\beta)$ *un* I-*système projectif de* Λ-*modules* de type fini. *Alors*

$$\varprojlim{}^{(i)} M_\alpha = 0, \qquad i > \dim \Lambda.$$

Plus précisément, soit $M_\alpha(k)$ *l'élément maximal parmi les sous-modules* N *de* M_α *tels que* $N_\mathfrak{p} = 0$ *pour chaque idéal premier* $\mathfrak{p}$ *de* Λ *avec* $\operatorname{ht}(\mathfrak{p}) < k$. *Nous obtenons une filtration de systèmes projectifs*

$$(M_\alpha) = (M_\alpha(0)) \supset (M_\alpha(1)) \supset \ldots \supset (M_\alpha(k)) \supset \ldots \supset (M_\alpha(\dim \Lambda)) \supset 0$$

et

$$\varprojlim{}^{(i)} M_\alpha(k) = 0, \qquad i > \dim \Lambda - k.$$

Démonstration. — Supposons le théorème démontré pour des systèmes projectifs de filtration $\geq k+1$ et prouvons-le pour la filtration $\geq k$. Vu la suite exacte des foncteurs dérivés de $\varprojlim$, il suffit de montrer que $\varprojlim{}^{(i)} (M_\alpha(k)/M_\alpha(k+1)) = 0$, $i > \dim \Lambda - k$. En vertu du théorème 1, (ε) de ([1]), nous avons une suite exacte de systèmes projectifs

$$0 \to (M_\alpha(k)/M_\alpha(k+1)) \to (\operatorname{Ext}_\Lambda^k(\operatorname{Ext}_\Lambda^k(M_\alpha, \Lambda), \Lambda)) \to (Q_k(M_\alpha)) \to 0,$$

où $(Q_k(M_\alpha))$ a filtration $\geq k+2$. Donc

$$\varprojlim{}^{(i)}(M_\alpha(k)/M_\alpha(k+1)) = \varprojlim{}^{(i)} L_k(M_\alpha), \qquad i \geq \dim \Lambda - k,$$

avec les notations de (η), *loc. cit.*, et l'on est donc finalement amené à montrer que

$$\varprojlim{}^{(i)} L_k(M_\alpha) = 0, \qquad i > \dim \Lambda - k.$$

Pour ceci, nous avons besoin de la proposition suivante, conséquence évidente du théorème 1 de ([2]).

Proposition 1. — *Soit* (A_α) *un* I-*système inductif de* Λ-*modules* (I filtrant, Λ commutatif), *et* B *un* Λ-*module arbitraire. Alors il existe une suite spectrale de* Λ-*modules aboutissant à* $\operatorname{Ext}_\Lambda^\cdot(\varinjlim A_\alpha, B)$, *et dont le premier terme est donné par*

$$E_2^{pq} = \varprojlim{}^{(p)} \operatorname{Ext}_\Lambda^q(A_\alpha, B).$$

Utilisons maintenant cette proposition avec $B = \Lambda$ (régulier) et $A_\alpha = \operatorname{Ext}_\Lambda^k(L_k(M_\alpha), \Lambda)$. Nous obtenons

$$E_2^{pq} = 0, \qquad q < k;$$

$$E_2^{pk} = \varprojlim^{(p)} L_k(L_k(M_\alpha)) = \varprojlim^{(p)} L_k(M_\alpha)$$

et

$$E_2^{pq} = 0, \quad p > \dim \Lambda - q - 2, \qquad q > k,$$

en vertu du théorème 1, resp. (α), (γ), (θ) de ([1]) et à cause de l'hypothèse de récurrence. Donc la suite spectrale dégénère en l'isomorphisme

$$\varprojlim^{(p)} L_k(M_\alpha) = \mathrm{Ext}_\Lambda^{p+k}\left(\varinjlim \mathrm{Ext}_\Lambda^k(L_k(M_\alpha), \Lambda), \Lambda\right) \qquad \text{pour} \qquad p \geqq \dim \Lambda - k,$$

et le deuxième membre est bien zéro pour $p > \dim \Lambda - k$, ce qui achève l'induction et la démonstration du théorème 2.

Remarque 1. — Le théorème 2, restreint au cas $\Lambda = \mathbf{Z}$, généralise un résultat de Milnor [([3]), Appendix].

Remarque 2. — Le théorème 2 n'est pas valable en général si I n'est pas filtrant, ou si les M_α ne sont pas de type fini.

En ce qui concerne les $\varprojlim^{(i)} M_\alpha$ avec $i \leqq \dim \Lambda$, nous n'avons que des résultats fragmentaires. A l'aide des méthodes de ([2]), on démontre facilement :

PROPOSITION 2. — *Soit* A *un* Λ-*module* (Λ commutatif) *et* (M_α) *un système projectif de* Λ-*modules. Alors il existe deux suites spectrales* de Λ-modules *aboutissant à la même limite* H^*, *avec comme premiers termes*

$$E_2^{pq} = \varprojlim^{(p)} \mathrm{Ext}_\Lambda^q(A, M_\alpha) \qquad \text{et} \qquad \tilde{E}_2^{pq} = \mathrm{Ext}_\Lambda^p\left(A, \varprojlim^{(q)} M_\alpha\right).$$

Soit maintenant Λ régulier, I filtrant et les M_α et A de type fini. Alors $E_2^{pq} = 0$ pour $p > \dim \Lambda - q$ [théorème 1, (δ) de ([1]) et théorème 2], d'où $H^s = 0$ pour $s > \dim \Lambda$. La deuxième suite spectrale donne

$$\mathrm{Ext}_\Lambda^1\left(A, \varprojlim^{(1)} M_\alpha\right) = 0 \qquad \text{si} \quad \dim \Lambda = 1$$

et

$$\mathrm{Ext}_\Lambda^{\nu-1}\left(A, \varprojlim^{(\nu)} M_\alpha\right) = \mathrm{Ext}_\Lambda^\nu\left(A, \varprojlim^{(\nu)} M_\alpha\right) = 0 \qquad \text{si} \quad \nu = \dim \Lambda > 1$$

pour tout Λ-module A de *type fini*. Mais ceci suffit pour pouvoir affirmer :

THÉORÈME 3. — *Posons* $\nu = \dim \Lambda$. *Alors* $\varprojlim^{(\nu)} M_\alpha$ *est un* Λ-*module injectif pour* $\nu \leqq 2$, *et c'est un module de dimension injective* $\leqq \nu - 2$ *pour* $\nu > 2$. (I est filtrant et les M_α sont de type fini.)

En particulier, $\varprojlim^{(\nu)} M_\alpha$ ne peut être de type fini que s'il est zéro. Pour $\nu \leqq 2$, $\varprojlim^{(\nu)} M_\alpha$ est somme directe d'injectifs indécomposables ([4]). En utilisant le théorème 2 de ([2]), on peut déterminer les indécomposables qui interviennent. D'abord il est clair en général que $\varprojlim^{(i)} \mathrm{Tor}_q^\Lambda(A, M_\alpha) = 0$, $i > \dim \Lambda - q$, quand A et les M_α sont de type fini, I filtrant et Λ régulier. Restreignons-nous maintenant, pour simplifier, au cas $\Lambda = \mathbf{Z}$. A l'aide de la suite exacte

$$0 \to A \otimes \varprojlim M_\alpha \to \varprojlim (A \otimes M_\alpha) \to \mathrm{Tor}_1\left(A, \varprojlim^{(1)} M_\alpha\right) \to 0,$$

nous obtenons :

THÉORÈME 4. — *Soit* I *filtrant, et* (M_α) *un* I-*système projectif de groupes abéliens de type fini. Alors pour tout nombre premier p, l'injectif indécomposable* $\mathbf{Z}_{p_\infty}$ *intervient*

$$\dim_{\mathbf{Z}/p\mathbf{Z}}\left[\left(\varprojlim M_\alpha/pM_\alpha\right)/\mathbf{Z}/p\mathbf{Z}\otimes\varprojlim M_\alpha\right]$$

fois dans $\varprojlim^{(1)} M_\alpha$.

Exemple. — Soit $I=\mathbf{Z}^+$, $M_i=\mathbf{Z}$ et $M_i \xrightarrow{p_j^i} M_j$ la multiplication par n^{i-j}, $i\geqq j$ (n entier $\neq 0, \pm 1$). Alors

$$\varprojlim^{(1)} M_\alpha = \coprod_{\substack{q \text{ premier}\\ (q,n)=1}} \mathbf{Z}_{q+\infty} + \mathbf{Q}^{(\mathfrak{C})} \qquad (\mathfrak{C}, \text{ le cardinal du continu}).$$

On peut donner une interprétation géométrique de ce groupe, comme le 2ième groupe de cohomotopie de $S^3 - X$, où X est un n-solénoïde plongé dans S^3 (3), (5).

Pour terminer, remarquons que nos résultats sont aussi valables pour des systèmes projectifs de faisceaux cohérents sur un schéma régulier. Il serait intéressant de savoir dans quelle mesure on pourrait étendre le théorème 2 à une catégorie abélienne, localement nœthérienne, où les M_α sont nœthériens, munis de la filtration de Gabriel, et où la dimension est celle de Krull (6).

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) J.-E. Roos, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1556.

(2) J.-E. Roos, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3702.

Signalons qu'il faut lire injectif au lieu de projectif dans le théorème 1 de cette Note, et qu'il faut supposer I filtrant dans ce théorème (sinon on aurait deux suites spectrales), ainsi que dans la formule $H_i(\Pi_* A) = 0$, deux lignes plus haut.

(3) Z. Z. YEH, *Thèse*, Princeton, 1959.

(4) P. GABRIEL, *Exposé* 17, *Séminaire Dubreil-Pisot*, 1958-1959.

(5) N. STEENROD, *Ann. Math.*, 41, 1940, p. 833-851.

(6) P. GABRIEL, *Thèse*, Paris, 1961, à paraître dans *Bull. Soc. Math. France*, 90, fasc. 3, 1962.

(*Université de Lund, Suède.*)

THÉORIE DES GROUPES. — *Structure des demi-groupes dont le treillis des sous-demi-groupes est modulaire ou semi-modulaire.* Note (*) de M. **Michel Ego**, présentée par M. Jean Leray.

Nous résumons ici les résultats que nous avons obtenus sur la structure des demi-groupes D tels que le treillis T (D) de leurs sous-demi-groupes, soit modulaire ou semi-modulaire ([1]). Ces résultats généralisent ceux obtenus dans le cas où T (D) est distributif ([2]).

On sait qu'un treillis $\mathfrak{T}$ est semi-modulaire affaibli ([3]) s'il possède un élément nul, o, et s'il satisfait à la condition suivante : les relations $o < y \wedge z < x < z < x \vee y$ (égalités exclues) impliquent l'existence de t tel qu'on ait $y \wedge z < t \leqq y$ et $x = (x \vee t) \wedge z$.

Théorème 1. — *Si* T (D) *est semi-modulaire affaibli :*

1° D *est périodique;*

2° *La période de tout sous-demi-groupe cyclique commence à un rang inférieur ou égal à* 5 ([4]).

Considérons alors un groupe G; si T (G) est semi-modulaire affaibli, G est périodique. Mais si G est périodique, ses sous-demi-groupes non vides sont ses sous-groupes : appelant $\mathfrak{T}$ (G) le treillis des sous-groupes de G on a $T(G) = \mathfrak{T}(G) \cup \{\emptyset\}$; on est ramené à l'étude des groupes G périodiques pour lesquels le treillis $\mathfrak{T}$ (G) est modulaire ou semi-modulaire ([5]).

Revenant au cas d'un demi-groupe D nous introduisons la relation d'équivalence $\mathcal{R}$ définie par $a \equiv b\ (\mathcal{R})$ si et seulement s'il existe deux entiers m et n tels que $a^m = b^n$ ([6]). $\mathcal{R}$ décompose D en classes unipotentes appelées fuseaux. Nous noterons F_e le fuseau contenant l'idempotent e, Γ_e le groupe maximal d'élément unité e. D étant périodique, Γ_e est contenu dans F_e dont il est l'idéal bilatère minimum.

Notant $[a]$ la période de (a) nous démontrons :

Théorème 2. — *Si* T (D) *est semi-modulaire affaibli, pour tout couple a et b d'éléments d'un même fuseau* F_e, *on a*

$$ab \in (a) \cup (b) \cup \{[a] \vee [b]\}.$$

Théorème 3. — *Si* T (D) *est semi-modulaire, pour tout couple e et f d'idempotents de* D, *le produit ef est égal à e ou à f.*

Remarque. — Si T (D) est semi-modulaire affaibli, l'ensemble I des idempotents de D est stable.

Théorème 4. — *Si* T (D) *est semi-modulaire affaibli et si e et f sont deux idempotents distincts de* D *tels que* $\{e, f\}$ *soit un demi-treillis avec par exemple* $ef = fe = e$ ([7]) *alors* $\forall a \in F_e$ *et* $\forall b \in F_f$ *on a* $ab \in (a)$.

Dans le cas où D contient deux idempotents distincts e et f tels que $\{e, f\}$ soit un antisemigroupe avec par exemple $ef = e$, $fe = f$ [8] on sait que les groupes maximaux Γ_e et Γ_f sont isomorphes [9] dans les applications inverses l'une de l'autre :

$$a \in \Gamma_e \rightarrow fa \in \Gamma_f \qquad \text{et} \qquad b \in \Gamma_f \rightarrow eb \in \Gamma_e.$$

On a alors :

THÉORÈME 5. — *Si* T (D) *est semi-modulaire affaibli et si e et f sont deux idempotents distincts de* D *tels que* $\{e, f\}$ *soit un antisemigroupe avec par exemple* $ef = e$, $fe = f$ [8] *alors* $\forall a \in F_e$ *et* $\forall b \in F_f$ *on a*

$$ab \in (a) \cup \{[a] \vee (eb)\}.$$

Il en résulte :

THÉORÈME 6. — *Si* T (D) *est semi-modulaire, l'application* $a \rightarrow e_a$, *où* e_a *désigne l'idempotent de* (a), *est un homomorphisme de* D *sur l'ensemble* I *de ses idempotents.*

Ce théorème s'énonce en utilisant le langage de Clifford [10] :

Si T (D) *est semi-modulaire,* D *est bande sur* I *de ses fuseaux.*

Nous avons alors le théorème fondamental :

THÉORÈME 7. — *Un demi-groupe* D *a son treillis* T (D) *semi-modulaire si et seulement si :*

1. D *est périodique;*

2. D *est bande sur* I *de ses fuseaux;*

3. *Chaque fuseau* F_e *satisfait à :*

1° *Tout élément de* $F_e - \Gamma_e$ *est puissance d'un élément de* $F_e - F_e^2$;

2° $F_e^3 = \Gamma_e$;

3° *Pour tout couple* a, $b \in F_e - F_e^2$ *tel que* $ab \in F_e - \Gamma_e$, α *désignant l'un des éléments* a *ou* b, β *l'autre, on a :*

soit 1° $ab = \alpha^2$; $\alpha^3 \in \Gamma_e$;

soit 2° $ab = \alpha^2$ et $\forall n \geq 3 : a^n = b^n$;

soit 3° $ab = \alpha^2$; $\alpha^3 = \beta^4$; $\alpha^4 = \alpha^5 = e = \beta^5 = \beta^6$;

soit 4° $ab = a^3$, b^3, a^4 *ou* b^4.

4. *Pour tout couple e et f d'éléments de* I *le produit ef est égal à e ou à f;*

5. *Si e et f sont deux éléments distincts de* I *tels que* $\{e, f\}$ *soit un demi-treillis avec par exemple* $ef = fe = e$ [7], *la multiplication de* F_e *par* F_f *satisfait à :*

1° $\forall b \in F_f : eb = e$;

2° $\forall a \in F_e - F_e^2$ *et* $\forall b \in F_f$ *tels que* $ab \in F_e - \Gamma_e$ *on a :*

soit 1° $ab = a^2$; $a^3 \in \Gamma_e$;

soit 2° $ab = a$, a^3 *ou* a^4.

6. *Si e et f sont deux éléments distincts de* I *tels que* $\{e, f\}$ *soit un anti-semigroupe avec par exemple* $ef = e$, $fe = f$ [8], *la multiplication de* F_e *par* F_f *satisfait à :*

$\forall a \in F_e - F_e^2$ *et* $\forall b \in F_f - F_f^2$ *tels que* $ab \in F_e - \Gamma_e$ *on a :*

soit 1° $ab = a^2$; $a^3 \in \Gamma_e$;

soit 2° $ab = a^3$ *ou* a^4.

7. *Chaque groupe maximal* Γ_e *est à treillis de sous-groupes semi-modulaire.*

Les conditions 3°, 5° et 6° sont nécessaires car conséquence respectivement des théorèmes 2, 4 et 5.

La démonstration de la condition suffisante utilise les propriétés suivantes :

1° I est une chaîne C d'antisemigroupes S_i (11); nous poserons

$$\Gamma_i = \bigcup_{e \in S_i} \Gamma_e \quad \text{et} \quad F_i = \bigcup_{e \in S_i} F_e ;$$

2° $\forall$ A et $B \in T(F_i)$: $A \vee B = A \cup B \cup (A' \vee B')$ avec $A' = A \cap \Gamma_i$ et $B' = B \cap \Gamma_i$;

3° $\forall A \in T(F_i)$ et $\forall B \in T(F_j)$ avec $i \neq j$: $A \vee B = A \cup B$ d'où il résulte que le treillis T (D) est le produit cardinal général (12) des treillis T (F_i) pour $i \in C$.

Nous avons enfin :

Théorème 8. — *Un demi-groupe* D *a son treillis* T (D) *modulaire si et seulement si :*

1. D *satisfait aux six premières conditions du théorème* 7;

2. *Chaque groupe maximal* Γ_e *est de l'un des deux types suivants :*

1° Γ_e *est à treillis de sous-groupes modulaire si e constitue à lui seul un antisemigroupe* S_i *de la décomposition ci-dessus;*

2° $\Gamma_e = \{e\}$ *dans le cas contraire.*

Remarque. — Dans ce cas T (D) est le produit cardinal général des treillis T (F_e) pour $e \in I$.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) L'étude complète paraîtra au *Bulletin de la Société mathématique de France.*

(2) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2490. Une partie de ces résultats a été obtenue indépendamment par Shevrin, *Doklady Akad. Nauk.*, 138, mai 1961, p. 796-798; *voir* aussi *Soviet Math.*, 2, n° 3, p. 737-740.

(3) Pour les définitions classiques de modularité et de semi-modularité, *voir* par exemple, M. L. Dubreil-Jacotin, L. Lesieur et R. Croisot, *Cahiers Scientifiques*, 21, Paris, Gauthier-Villars, 1953.

(4) Naturellement ce résultat est valable dans le cas plus particulier où T (D) est modulaire, résultat obtenu indépendamment dans ce cas par Shevrin, *loc. cit.* (2).

(5) *Voir*, par exemple, M. Suzuki, *Ergeb. der Math.*, 10, 1956.

(6) *Voir*, par exemple, P. Dubreil, *Séminaire d'Algèbre et Théorie des Nombres*, Paris, mars 1961.

(7) On déduira aisément les conditions correspondant au cas $ef = fe = f$.

(8) De même on déduira les conditions correspondant au cas $ef = f$, $fe = e$.

(9) *Voir* D. D. Miller et A. H. Clifford, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 83, 1956, p. 270-280.

(10) *Voir* A. H. Clifford, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 5, 1954, p. 499-504.

(11) *Voir* D. Mac Lean, *Amer. Math. Monthly*, 61, 1954, p. 110-113.

(12) *Voir* le livre cité en (3).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Quelques notions relatives à des ensembles localement analytiques dans une variété analytique réelle ou complexe.* Note de M. **Robert Meynieux**, présentée par M. Paul Montel.

1. Rappel de notions et de résultats connus. — 2. Germes analytiques associés à certaines applications de filtres dans une variété analytique; dimension analytique. 3. Cas des filtres de voisinages. — 4. Cas d'une variété produit. — 5. Ensembles localement cylindriques.

1. Une structure de *variété analytique réelle* (respectivement *complexe*) *de dimension n* sur un *espace topologique séparé* V est définie par une famille d'homéomorphismes φ_i dans l'espace réel R^n (resp. complexe C^n) d'ouverts U_i de V, telle que :

a. la famille des U_i recouvre V;

b. quels que soient i, j, l'homéomorphisme $\varphi_i \circ \varphi_j^{-1}$ de $\varphi_j(U_i \cap U_j)$ sur $\varphi_i(U_i \cap U_j)$, chaque fois que $U_i \cap U_j$ n'est pas vide, soit *analytique*, i. e. : chaque coordonnée dans R^n (C^n) de l'image d'un point soit fonction holomorphe des coordonnées de ce point.

Deux telles familles d'homéomorphismes définissent la même variété analytique si leur réunion est encore une telle famille.

Une partie E de V sera dite analytique au point $c \in V$ s'il existe un voisinage ouvert U de c et une famille finie de fonctions f_i analytiques dans U, tels que $E \cap U$ soit le lieu des points de U où s'annulent toutes les f_i. On dira que E est un *ensemble analytique* si E est analytique partout dans V, un *ensemble localement analytique* si E est analytique en chacun de ses points; un point c d'un tel ensemble est dit *régulier* si l'on peut y prendre les f_i dans un système de coordonnées locales. Si tous les points de E sont réguliers, et si en chacun d'eux les f_i distinctes sont en nombre $n - p$, E est une *sous-variété* analytique ou localement analytique de V, de dimension p (on dira aussi variété au lieu de sous-variété).

Une partie de V analytique en c définit en c un *germe analytique* (éventuellement vide); une sous-variété localement analytique passant par c définit en c un *germe de variété analytique*, ou germe analytique régulier.

Un germe analytique est dit *irréductible* s'il n'est pas réunion de deux germes analytiques distincts de lui-même.

Tout germe analytique est réunion d'une famille finie de composantes *irréductibles.* Tout point d'un ensemble localement analytique E adhère à l'ensemble des points réguliers de E; on a là un moyen de définir la *dimension* d'un germe analytique non vide quelconque. Plus précisément, dans le voisinage d'un point c de E, où E a la dimension p, l'ensemble des points de E qui ne sont pas réguliers, ou qui le sont avec une dimension différente de p, est inclus dans un ensemble localement analytique de dimension $< p$ (ou vide) [1].

2. Soient $\mathcal{F}$ un filtre sur un ensemble A, et f une application de A dans la variété analytique V, telle que le filtre $\mathfrak{G}$ engendré par $f(\mathcal{F})$ converge vers un point c de V. Considérons, parmi les ensembles appartenant à $\mathfrak{G}$, ceux qui sont analytiques en c; l'intersection de leurs germes en c est un *germe analytique* g que nous dirons *associé à* f *et* $\mathcal{F}$; la dimension de g sera dite *dimension analytique* (en abrégé dim. an.) de f suivant $\mathcal{F}$.

Exemple. — A est un espace topologique, $\mathcal{F}$ est le filtre des voisinages d'un point $a \in A$, f est une application continue en a, $c = f(a)$. Nous parlons alors du germe analytique g associé à f et a, et de la dim. an. de f en a.

Second exemple. — A est une partie non vide de l'espace V, f est l'application identique, c est un point adhérent à A, $\mathcal{F}$ est la trace sur A du filtre des voisinages de c dans V. Nous parlons alors du germe analytique g associé à A et c, et de la dim. an. en c de la partie A de V. Ce second exemple devient un cas particulier du premier si c est un point de A, notamment si A est une partie fermée de V.

3. Plaçons-nous (dans ce paragraphe et le suivant) dans le cas du premier exemple, en supposant en outre que f est *continue partout.*

La fonction qui, à tout point de A, associe la dim. an. de f en ce point, a en chaque point un maximum local (elle est donc semi-continue supérieurement), et par suite est constante au voisinage de chaque point d'un ouvert partout dense dans A. Et dans cet ouvert s'en trouve inclus un, lui aussi partout dense, à chaque point duquel est associé un germe g régulier (de dimension localement fixe).

Dans tout ouvert de A *est donc inclus un ouvert* B *en chaque point duquel la dim. an. de* f *a une même valeur* p, *et tel que* f(B) *soit inclus dans une variété localement analytique et connexe de dimension* p; aucun ouvert inclus dans B n'a alors d'image par f incluse dans un ensemble localement analytique de dimension maximale $< p$.

4. Dans ce paragraphe, on suppose que V est le produit de deux variétés analytiques V_1, V_2. Soit π_i la projection de V dans V_i. Les applications $\pi_1 \circ f$ et $\pi_2 \circ f$ sont continues, et le germe g est inclus dans le produit des germes analytiques g_1, g_2 associés à elles et au même point a de A; la dim. an. de f est donc $\leqq$ à la somme des dim. an. de $\pi_1 \circ f$ et $\pi_2 \circ f$.

(Il y a égalité, et g est le produit de g_1 et g_2, dans le cas où E est lui-même le produit de deux espaces topologiques E_1, E_2, et où l'on a $\pi_i \circ f = f_i \circ \psi_i$, en désignant par f_i une application continue de E_i dans V_i, et par ψ_i la projection de E dans E_i. Alors, pour que les germes g_1 et g_2 soient réguliers, il faut et il suffit que g le soit.)

Contrairement à ce qu'on pourrait croire, alors que dim $g_1 \leqq$ dim g, si dim $g \leqq 1$, il n'en est plus toujours ainsi si dim $g \geqq 2$, comme le montre un exemple d'Osgood ([2]) qui est à peu près celui-ci : dans l'espace $V = R^4$ (ou C^4) on prend pour V_1 le sous-espace $Oyzt$, pour V_2 l'axe complémentaire Ox, pour A la variété $z = yx$, $t = ye^x$, de dimension 2, dont la

projection dans V_1 a en O la dim. an. 3, et pour f l'application identique (g_1 est alors le germe de V_1).

Ces considérations s'étendent à un produit de plus de deux variétés.

5. Dans R^n ou C^n ($n > 1$), on donne une direction de variétés linéaires de dimension p ($1 \leq p < n$), et l'on convient d'appeler ensemble *cylindrique* toute partie de l'espace réunion de variétés linéaires ayant cette dimension et cette direction, et ensemble *localement cylindrique* en un point c tout ensemble qui coïncide au voisinage de c avec un ensemble cylindrique.

Soit E une partie de l'espace. Le lieu E' des points de E où E est localement cylindrique est ouvert dans E et localement cylindrique en chacun de ses points.

Supposons E localement analytique. On montre que l'adhérence de E', dans E est localement cylindrique en chacun de ses points. Il en résulte que si, en outre, E' est partout dense dans E, E' et E coïncident avec un ensemble localement cylindrique en chacun de ses points.

On en déduit que *si les équations de l'ensemble localement analytique* E *peuvent, en tout point d'une partie partout dense de* E, *s'écrire au moyen de $n - p$ seulement des n fonctions coordonnées, il en est de même en tout point de* E.

D'autres résultats seront publiés prochainement.

(¹) *Cf.* H. Cartan, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 85, 1957, p. 90; F. Bruhat et H. Cartan, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 988.

(²) W. F. Osfood, *Lehrbuch der Funktionentheorie*, 2 *ter* Bd., Leipzig, 1929, p. 155.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'approximation des problèmes aux limites elliptiques.* Note (*) de M. **Jean Céa**, présentée par M. Henri Villat.

A tout problème aux limites relatif à un opérateur différentiel elliptique d'ordre $2m$ et à un ouvert borné Ω de R^n, nous faisons correspondre une suite de problèmes aux différences finies, ayant, sous des conditions convenables, des solutions qui convergent vers la solution du problème aux limites.

1. On donne, d'une part, deux espaces de Hilbert V et Q avec $V \subset Q$, V dense dans Q, une forme sesquilinéaire $a(u, v)$ continue sur $V \times V$ et, d'autre part, une famille d'espaces de Hilbert V_h et une famille de formes sesquilinéaires $a_h(u, v)$ continues sur $V_h \times V_h$. On suppose que les espaces V_h sont munis de deux produits scalaires équivalents $(u, v)_{ph}$ et $(u, v)_{gh}$ avec $\| u \|_{ph} \leqq \| u \|_{gh} \leqq C(h) \| u \|_{ph}$ $\forall u \in V_h$ [dans les applications $C(h) \to +\infty$ si $h \to 0$]. On fait les hypothèses suivantes :

(H_1) (a) $\alpha \| u \|_V^2 \leqq \operatorname{Re} a(u, u)$, $\forall u \in V$, $\alpha > 0$;

(b) $\alpha \| u \|_{ph}^2 \leqq \operatorname{Re} a_h(u, u)$, $\forall u \in V_h$.

(H_2) (a) On donne $p_h \in \mathcal{L}(V_h, V)$ avec $\| p_h \|_{\mathcal{L}(V_h, V)} \leqq C_1$, V_h muni de $(u, v)_{gh}$;

(b) Soit $\mathcal{V}$ un sous-espace dense dans V; $\varphi \in \mathcal{V}$ on peut associer pour h assez petit une suite $r_h \varphi \in V_h$, telle que

$$r_h(\lambda_1 \varphi_1 + \lambda_2 \varphi_2) = \lambda_1 r_h \varphi_1 + \lambda_2 r_h \varphi_2, \qquad \lambda_i \in \mathcal{C}.$$

(H_3) Pour tout $f \in V$ il existe une suite $f_h \in V_h$ avec

(a) $$\| f_h \|_{ph} \leqq C_2,$$

(b) $$\lim_{h \to 0} |(f_h, r_h \varphi)_{ph} - (f, \varphi)_Q| = 0, \qquad \forall \varphi \in \mathcal{V}.$$

(H_4) Si $\| u_h \|_{gh} \leqq C_3$, alors

$$\lim_{h \to 0} [a_h(u_h, r_h \varphi) - a(p_h u_h, \varphi)] = 0, \qquad \forall \varphi \in \mathcal{V}.$$

L'hypothèse (H_1) nous garantit l'existence et l'unicité de $u \in V$ et de $u_h \in V_h$ avec (1) :

$$a(u, v) = (f, v)_Q, \qquad \forall v \in V,$$
$$a_h(u_h, v) = (f_h, v)_{ph}, \qquad \forall v \in V_h.$$

Théorème 1. — *Si h tend vers zéro, $p_h u_h$ converge vers u dans V faible.*

2. Application 1. — *Problèmes aux limites elliptiques d'ordre 2. — Le problème donné.* — On prend

$$V = H^1(\Omega) = \left\{ u \mid u \in L^2(\Omega), \frac{\partial u}{\partial x_i} \in L^2(\Omega), i = 1, \ldots, n \right\}; \qquad Q = L^2(\Omega).$$

Ω ouvert borné de R^n de frontière régulière Γ :

$$a(u, v) = \sum_{i,j=1}^{n} \int_\Omega a_{ij}(x) D_j u . \overline{D_i v} \, dx - \int_\Omega a_0(x) u . \bar{v} \, dx + \int_\Gamma t_0(x) . \gamma_0 u . \bar{\gamma}_0 v \, d\sigma,$$

avec a_{ij}, $a_0 \in L^\infty(\Omega)$, $t_0 \in L^\infty(\Gamma)$, $\gamma_0 u$ est la trace de u sur Γ.

... ...

On fait l'hypothèse suivante :

$$\operatorname{Re}\sum a_{ij}(x)\,z_i\bar{z}_j \geq \alpha \sum_{i=1}^{n} |z_i|^2 \quad \text{p. p. dans } \Omega, \qquad \alpha > 0;$$

$$\operatorname{Re} a_0(x) \geq \beta \qquad \text{p. p. dans } \Omega, \qquad \beta > 0.$$

Si β est assez grand, le problème donné : $a(u, v) = (f, v)_{L^2(\Omega)}$, $\forall v \in H^1(\Omega)$, f donné dans $L^2(\Omega)$, admet une solution unique u. Il est formellement équivalent au problème suivant :

$$\begin{cases} Au = f & \left[Au = -\sum_{i,j=1}^{n} \dfrac{\partial}{\partial x_i}\left(a_{ij}\dfrac{\partial}{\partial x_j} u\right) + a_0 u \right], \\ \dfrac{\partial}{\partial \nu_A} u + t_0 u = 0 \quad \text{sur } \Gamma & \left[\dfrac{\partial}{\partial \nu_A} u = a_{ij}\left(\dfrac{\partial}{\partial x_j} u\right)\cos(n, x_i) \right]. \end{cases}$$

La famille de problèmes aux différences finies. — On donne dans R^n une famille de réseaux R_h de maille h (uniforme suivant les directions x_i pour simplifier); si $X = (k_1 h, \ldots, k_n h)$, le cube d'origine X est

$$\Omega_X = \{(x_1, \ldots, x_n) \mid k_i h \leq x_i \leq (k_i+1)h,\ i = 1, \ldots, h\}; \qquad \Gamma_X = \Omega_X \cap \Gamma;$$

Ω_{h0} (resp. Γ_{h0}) est l'ensemble des X de R_h qui sont origines de cubes rencontrant Ω (resp. Γ); $\overline{\Omega}_{h0}$ est l'ensemble des sommets des cubes d'origine $X \in \Omega_{h0}$; $C\Omega_{h0} = \overline{\Omega}_{h0} - \Omega_{h0}$.

Si $X = (k_1 h, \ldots, k_i h, \ldots, k_n h)$ on pose

$$u_{x_i}(X) = \nabla_i u(X) = \frac{1}{h}[u(k_1 h, \ldots, (k_i+1)h, \ldots, k_n h) - u(k_1 h, \ldots, k_i h, \ldots, k_n h)],$$

$$u_{\bar{x}_i}(X) = \overline{\nabla}_i u(X) = \frac{1}{h}[u(k_1 h, \ldots, k_i h, \ldots, k_n h) - u(k_1 h, \ldots, (k_i-1)h, \ldots, k_n h)];$$

$\overline{\Omega}_{hi}$ est le sous-ensemble des points X de $\overline{\Omega}_{h0}$ où l'on peut définir $u_{x_i}(X)$; $\overline{\Omega}_{hij} = \overline{\Omega}_{hi} \cap \overline{\Omega}_{hj}$.

Espaces V_h. — V_h est l'espace des fonctions définies sur le discret $\overline{\Omega}_{h0}$. On pose

$$(u, v)_{gh} = \sum_{\overline{\Omega}_{h0}} u(X)\,\overline{v(X)}\,h^n + \sum_{i=1}^{n} \sum_{\overline{\Omega}_{hi}} u_{x_i}(X)\,\bar{v}_{x_i}(X)\,h^n$$

et

$$(u, v)_{0h} = \sum_{\Omega_{h0}} u(X)\,\bar{v}(X)\,h^n; \qquad (u, v)_{ghX} = u(x)\,\bar{v}(X)\,h^n + \sum u_{x_i}(X)\,\bar{v}_{x_i}(X)\,h^n;$$

$$a_h(u, v) = \sum_{i,j=1}^{n} \sum_{\Omega_{h0}} a_{hij}(X)\,u_{x_j}(X)\,\bar{v}_{x_i}(X)\,h^n + \sum_{\Omega_{h0}} a_{h0}\,u(X)\,\bar{v}(X)\,h^n$$
$$+ \sum_{\Gamma_{h0}} u(X)\,\bar{v}(X)\,t_{h0}(X)\,\sigma(X) + \sum_{C\Omega_{h0}} (u, v)_{ghX},$$

$a_{hij}(X)$, $a_{h0}(X)$, $t_{h0}(X)$ sont les valeurs moyennes de $a_{ij}(x)$, $a_0(x)$, $t_0(x)$ sur $\Omega \cap \Omega_X$, $\Omega \cap \Omega_X$, Γ_X; $\sigma(X) = \int_{\Gamma_X} d\sigma$.

Opérateur p_h. — Soit $v \in V_h$; si $(x_1, \ldots, x_n) \in \Omega_X$ et si X est l'origine des coordonnées (²) :

$$p_h v(x_1, \ldots, x_n) = v_{x_1,\ldots,x_n}(X) \sum_{i=1}^{n} x_i + \sum_{i=1}^{n} v_{x_1,\ldots,x_{i-1},x_{i+1},\ldots,x_n}(X) \prod_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n} x_j + \ldots + v(X).$$

Opérateur r_h. — On prend $\mathcal{V} = C^1(\overline{\Omega})$. Si Γ est « régulière » la fonction $\varphi \in C^1(\overline{\Omega})$ peut être prolongée en une fonction encore notée $\varphi \in C^1(K)$, K compact strictement plus grand que $\overline{\Omega}$. Si $X \in \Omega_{h0}$, $r_h \varphi(X) = \varphi(X)$.

Suite f_h. — $f_h(X)$ est la valeur moyenne de f sur $\Omega \cap \Omega_X$.

La famille des problèmes aux différences finies est la suivante :

$$a_h(u_h, v) = (f_h, v)_{ph}, \qquad \forall v \in V_h,$$

la résolution du problème relatif à la maille h conduit à l'identification des coefficients de $v(X)$, $X \in \overline{\Omega}_{h0}$, dans $a_h(u_h, v)$ et dans (f_h, v). A chaque $X \in \overline{\Omega}_{h0}$ correspond donc une équation : si X est un point « intérieur », on a

$$\Lambda_h u_h(X) = f_h(X) \qquad \text{avec} \quad \Lambda_h u_h(X) = -\sum_{i,j=1}^{n} \overline{\nabla}_i (a_{hij} \nabla_j u_h)(X) + a_{h0}(X) u_h(X).$$

Si X est un point frontière l'équation correspondante dépend de la forme de la frontière au voisinage de X.

Si $w_h \in V_h$ il lui correspond une fonction étagée $\hat{w}_h$ $\left[\hat{w}_h = \sum_{\Omega_{h0}} w_h(X) \chi(\Omega_X \cap \Omega),\right.$ $\chi(E)$ étant la fonction caractéristique de E$\left.\right]$.

THÉORÈME 2. — (³) *Si* $h \to 0$, u_h *converge vers* u *dans* $L^2(\Omega)$ *fort et les* $\widehat{\nabla_i u_h}$ *convergent vers* $D_i u$ *dans* $L^2(\Omega)$ *faible*, $i = 1, 2, \ldots, n$.

3. On étend sans difficultés le procédé au cas des systèmes.

(*) Séance du 26 février 1962.

(¹) J. L. LIONS, *Acta Math.*, 94, 1955, p. 13-153.

(²) O. A. LADYZENSKAYA, *Ousp. Math. Nauk*, 12, 1957, p. 23-148.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Le théorème de Beurling* [1] *et la frontière idéale de Kuramochi* [2], [3]. Note [*] de MM. **Corneliu Constantinescu** et **Aurel Cornea**, présentée par M. Paul Montel.

Soit $\varphi : R \to R'$ une application analytique de deux surfaces de Riemann et $\check{R}'$ la compactification de Kuramochi de R' [2]. Si φ est une application de Dirichlet [1], elle admet quasi partout sur la frontière idéale de Kuramochi de R une limite fine. Il en résulte, pour $R = \{ |z| < 1 \}$, que φ a quasi partout sur $|z| = 1$ une limite angulaire. Pour $R' = \{ |w| \leq \infty \}$, on obtient ainsi une généralisation du théorème de Beurling.

Soit R une surface de Riemann, V un disque fermé sur R et, pour tout $a \in R - V$, g_a la fonction de Kuramochi sur $R - V$ [2]. g_a est caractérisée par les propriétés suivantes : 1. g_a est une fonction harmonique sur $R - V$, à l'exception du point a, où elle possède une singularité logarithmique positive; 2. $\lim_{b \to \mathrm{Fr}\, V} g_a(b) = 0$; 3. si K est un compact de R, qui contient V et a à l'intérieur, la fonction g_a rend minima l'intégrale de Dirichlet sur $R - K$, dans l'ensemble des fonctions ayant les mêmes valeurs sur la frontière de K. On démontre que g_a est une fonction positive, ayant un flux égal à 2π à travers la frontière de V, et que $g_a(b) = g_b(a)$. Pour toute mesure (positive) μ sur $R - V$, nous désignerons par p^μ le potentiel engendré par μ :

$$p^\mu(a) = \int g_a(b)\, d\mu(b),$$

si cette intégrale est finie pour au moins un point $a \in R - V$. Si p est un potentiel (engendré par une mesure quelconque) et K un compact de $R - V$, nous noterons par p_K la borne inférieure de l'ensemble des potentiels majorant p quasi partout sur K. p_K est l'analogue de la fonction extrémale de Brelot. On démontre par la voie usuelle qu'il existe une mesure μ sur K, telle que $p_K = p^\mu$ et que p^μ est égal à p sur K, à l'exception d'un ensemble de capacité nulle, situé sur la frontière de K. On démontre de même l'égalité $g_{aK}(b) = g_{bK}(a)$.

La compactification de Kuramochi de R est l'espace topologique compact $\check{R}$, caractérisé par les propriétés suivantes : 1. R est un sous-espace topologique ouvert et dense de $\check{R}$; 2. fes lonctions g_a peuvent être prolongées par continuité sur $\check{R}$ et ces fonctions prolongées séparent les points de $\Delta = \check{R} - R$. Δ s'appelle la frontière idéale du Kuramochi de R. $\check{R}$ est métrisable. Pour chaque compact K de $R - V$ suffisamment régulier, la fonction $(a, b) \to g_{aK}(b)$ est continue et peut être prolongée par continuité sur $\check{R} \times \check{R}$, égale à zéro si a ou b appartient à V. Nous écrirons $g_a(b) = \sup g_{aK}(b)$, où K parcourt l'ensemble des compacts de $R - V$

à frontières suffisamment régulières. La fonction $(a, b) \to g_a(b)$ est une fonction semi-continue inférieurement et symétrique sur $\check{R} \times \check{R}$, qui pour $a, b \in R - V$ coïncide avec la fonction de Kuramochi $g_a(b)$. Pour toute mesure μ sur $\check{R}$, nous désignerons par p^μ le potentiel engendré comme plus haut par μ à l'aide de g; il est défini sur $\check{R}$ et égal à zéro sur V. Si K est un compact de $R - V$ et p^μ un potentiel, il existe une mesure et une seule μ_K sur K, telle que p^{μ_K} est égal à la borne inférieure des potentiels majorant p^μ quasi partout sur K. On démontre la formule

$$\mu_K = \int \delta_{aK}\, d\mu(a),$$

où δ_a désigne la masse unité placée au point a.

Une fonction g_a $(a \in \check{R} - V)$ s'appelle minimale, si de $g_a = p^\mu + p^\nu$, il résulte que p^μ, p^ν sont proportionnels à g_a. On désigne par Δ_1, l'ensemble des points $a \in \Delta$, pour qui g_a est minimale et par $\Delta_0 = \Delta - \Delta_1$. Par une exhaustion compact de $R - V$, nous entendons une suite croissante $\{K_n\}$ des compacts des $R - V$, telle que tout point de $R - V$ appartienne à l'intérieur d'un K_n. On démontre : si $a \in \Delta_1$, $\{\delta_{aK_n}\}$ converge vaguement vers δ_a pour toute exhaustion compact $\{K_n\}$ de $R - V$. Réciproquement, si $a \in \Delta$ et $\{\delta_{aK_n}\}$ converge vaguement vers δ_a pour une exhaustion compact $\{K_n\}$ de $R - V$, alors $a \in \Delta_1$. On déduit de là les résultats suivants : 1. Δ_1 est un ensemble G_δ; 2. pour toute mesure μ sur $\check{R} - V$ et toute exhaustion compact $\{K_n\}$ de $R - V$, $\{\mu_{K_n}\}$ converge vaguement vers une mesure μ_0 et nous avons $\mu_0(\Delta_0) = 0$ et $p^\mu = p^{\mu_0}$. Il en résulte que pour tout potentiel p il existe une, et seulement une mesure μ, pour laquelle $\mu(\Delta_0) = 0$ et $p = p^\mu$.

Soit K un ensemble compact sur $\check{R} - V$. La V-capacité de K sera le nombre $C_V(K) = \sup \mu(K - \Delta_0)$, où μ parcourt l'ensemble des mesures sur $\check{R}$ dont les potentiels ne dépassent pas 1. On introduit de la manière usuelle la V-capacité extérieure d'un ensemble quelconque de $\check{R} - V$, et l'on démontre qu'elle est une capacité extérieure dans le sens de Choquet. Nous dirons qu'une propriété a lieu quasi partout sur Δ, si elle a lieu partout sur Δ à l'exception d'un ensemble de V-capacité extérieure nulle; on voit aisément, que cette notion ne dépend pas de V.

Un ensemble M sera dit effilé en un point a si $a \notin \overline{M - \{a\}}$, ou si $a \in \overline{M - \{a\}}$ et s'il existe un potentiel p, tel que $p(a) < \liminf_{b \to a} p(b)$, $b \in M - \{a\}$ ([5]). Pour $a \in \Delta_1$, nous désignerons par $\mathcal{G}_a$ la classe des ensembles de R dont la complémentaire sur R est effilée en a. $\mathcal{G}_a$ est un filtre sur R. Si U est un voisinage de a sur $\check{R}$, $U \cap R \in \mathcal{G}_a$. Chaque ouvert de $\mathcal{G}_a$ possède une composante connexe qui appartient à $\mathcal{G}_a$. Si une application f de R dans un espace topologique admet une limite suivant le filtre $\mathcal{G}_a$, nous dirons que f possède une limite fine en a.

Soit BD (R) l'algèbre de Royden (6) des fonctions bornées et à intégrales de Dirichlet finies sur R et $\overline{\mathrm{BD}}$ (R) l'ensemble des fonctions qui sont les limites des suites uniformément convergentes de BD (R). $\overline{\mathrm{BD}}$ (R) contient les restrictions à R des fonctions continues sur $\check{\mathrm{R}}$. On prouve le :

Lemme. — *Les fonctions de* $\overline{\mathrm{BD}}$ (R) *possèdent des limites fines quasi partout sur* Δ.

Une application analytique $\varphi : \mathrm{R} \to \mathrm{R}'$ s'appelle application de Dirichlet (4) si $f \circ \varphi \in \overline{\mathrm{BD}}\,(\mathrm{R})$ pour chaque $f \in \overline{\mathrm{BD}}\,(\mathrm{R}')$. Les fonctions analytiques à intégrale de Dirichlet finie, les fonctions méromorphes, dont l'aire sphérique de recouvrement est finie, ainsi que beaucoup d'autres applications sont des applications de Dirichlet (4). A l'aide du lemme on démontre le :

Théorème. — *Si* $\varphi : \mathrm{R} \to \mathrm{R}'$ *est une application de Dirichlet,* φ *possède des limites fines quasi partout sur* Δ_1 *à valeurs dans* $\check{\mathrm{R}}'$.

Si R est le cercle unité $\{|z| < 1\}$, alors $\check{\mathrm{R}}$ s'identifie canoniquement à $\{|z| \leq 1\}$ et Δ_1 à $\{|z| = 1\}$ (c'est-à-dire $\Delta_0 = \emptyset$). Quasi partout sur Δ_1 dans le sens de cette Note coïncide avec la notion quasi partout usuelle sur le plan euclidien. Pour voir ce que devient le théorème dans le cas du cercle, on utilise le lemme suivant :

Lemme. — *Si* $\mathrm{R} = \{|z| < 1\}$ *et* $\varphi : \mathrm{R} \to \mathrm{R}'$ *est une application de Dirichlet qui possède en* $e^{i\theta}$ *une limite fine à valeurs dans* $\check{\mathrm{R}}'$, *alors* φ *possède en* $e^{i\theta}$ *une limite angulaire.*

Corollaire. — *Si* φ *est une application de Dirichlet du cercle unité* $\{|z| < 1\}$ *dans une surface de Riemann quelconque* R′, φ *possède des limites angulaires quasi partout sur* $|z| = 1$ *à valeurs dans* $\check{\mathrm{R}}'$.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) A. Beurling, *Acta Math.*, 72, 1940, p. 1-13.

(2) Z. Kuramochi, *Osaka Math. J.*, 8, 1956, p. 145-186.

(3) Les développements complets de cette Note paraîtront dans *Ideale Ränder Riemannscher Flächen*, Springer Verlag.

(4) C. Constantinescu, *Dirichletsche Abbildungen* (sous presse).

(5) C'est l'extension naturelle de la notion introduite par M. Brelot dans le cas classique.

(6) H. L. Royden, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 73, 1952, p. 40-94.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur certaines résolutions de faisceaux.* Note (*) de Mlle **Paulette Libermann**, transmise par M. Louis Antoine.

Résolution fine [par les méthodes de Kodaira-Spencer (1)] du faisceau des germes d'automorphismes infinitésimaux des G-structures intégrables définies par une n-forme, une 2-forme fermée, une forme de Pfaff de rang impair. Cette Note est le résumé d'un article qui sera publié ultérieurement.

Définitions et notations. — V_n, variété différentiable, paracompacte de dimension $n > 2$, de classe C^∞; $\Gamma(\Theta)$, ensemble des sections globales du faisceau Θ de base V_n; $\mathbf{R}$, faisceau simple des nombres réels, de base V_n; $\mathcal{A}^p$ ($p = 0, 1, \ldots, n$), faisceau des germes de p-formes différentielles C^∞.

On pose $A^p = \Gamma(\mathcal{A}^p)$ et $A = \bigoplus_{p=0}^{n} A^p$ est l'algèbre extérieure sur V_n.

Une dérivation de degré p (ou p-dérivation) sur V_n est (1) une application linéaire u de A dans A telle que

$$(1)\qquad u(A^s) \subset A^{s-p}, \qquad u(\alpha \wedge \beta) = u\alpha \wedge \beta + (-1)^{ps}\alpha \wedge u\beta \quad \text{pour tout } \alpha \in A^s.$$

Si l'on pose $Du = du - (-1)^p ud$, D est une application de $\mathcal{D}^p$ (ensemble des p-dérivations) dans $\mathcal{D}^{p+1}$, vérifiant $DD = 0$. L'algèbre A étant localement engendrée par les fonctions numériques et leurs différentielles, la dérivation u sur V_n est déterminée par la donnée des restrictions de u et Du à l'algèbre A^0; on en déduit (1) : *la donnée d'une p-dérivation est équivalente à la donnée d'un couple* (φ, ψ) *de formes différentielles vectorielles de degrés respectifs p et p + 1.* Si $u = (\varphi, \psi)$, on a $Du = (\psi, 0)$; donc $Du = 0$ si et seulement si $\psi = 0$; alors pour toute $(p-1)$-forme différentielles vectorielle μ, on a $Dv = u$, où $v = (\mu, \varphi)$. En particulier si $u \in \mathcal{D}^0$ vérifie $Du = 0$, on a $u = (X, 0)$ où X est un champ de vecteurs et pour tout $\sigma \in A$, $u\sigma = \theta(X)\sigma$, où $\theta(X)$ est la dérivée de Lie. D'où les suites exactes :

$$(2)\qquad 0 \to B^0 \to J^0 \xrightarrow{D} J^1 \to \ldots \xrightarrow{D} J^n \to 0, \qquad 0 \to \Gamma(B^0) \to \mathcal{D}^0 \xrightarrow{D} \mathcal{D}^1 \to \ldots \xrightarrow{D} \mathcal{D}^n \to 0,$$

où B^0 (resp. J^p) est le faisceau des germes de champs de vecteurs (resp. de p-dérivations).

On étend ces résultats aux courants sur V_n.

Théorème 1. — *S'il existe sur* V_n *une 2-forme différentielle extérieure fermée* Ω *ou une forme de Pfaff* ω *de rang constant* (ω *étant de rang impair*), *on a les résolutions par les faisceaux fins :*

$$(3)\qquad 0 \to \Theta \to \Phi^0 \xrightarrow{D} \Phi^1 \to \ldots \xrightarrow{D} \Phi^p \to \ldots \to \Phi^n \to 0,$$

où : 1° $\Theta = \Theta_{(a)}$ (resp. $\Theta_{(c)}$) = *faisceau des germes d'automorphismes infinitésimaux de* Ω (resp. ω), $\Phi^p = \Phi^p_{(a)}$ (resp. $\Phi_{(c)}$) = *faisceau des germes de p-dérivations vérifiant* $u(\Omega) = 0$ [resp. $u(\omega) = 0$, $u(d\omega) = 0$]; 2° $\Theta = \Theta_{(b)}$

(resp. $\Theta_{(d)}$) = *faisceau des germes de transformations infinitésimales conformes de* Ω (resp. ω) et $\Phi^p = \Phi^p_{(b)}$ (resp. $\Phi^p_{(d)}$) = *faisceau des germes de p-dérivations vérifiant* $u(\Omega) = \rho \wedge \Omega$ [resp. $u(\omega)$ *et* $u(d\omega)$ *appartiennent à l'idéal engendré par* ω *et* $d\omega$], *avec l'hypothèse* $n = \text{rang}\, 2q$ de Ω (resp. $n = \text{rang}\, 2q + 1$ de ω).

De plus on a

$$\Phi^{n-1}_{(a)} = J^{n-1}, \quad \Phi^n_{(a)} = J^n, \quad \Phi^p_{(b)} = J^p \quad \text{pour} \quad p \geqq q - 1$$
$$\Phi^n_{(c)} = J^n, \quad \Phi^p_{(d)} = J^p \quad \text{pour} \quad p \geqq q.$$

Démonstration. — On démontre que J^p et Φ^p ($p \geqq 0$) sont des faisceaux de $\mathcal{A}^0$-modules et sont donc fins. On utilise ensuite deux lemmes :

LEMME 1 (DE STABILITÉ). — *Si* V_n *admet une* 2-*forme différentielle extérieure* Ω *de rang constant* $2q \leqq n$, *dans tout ouvert élémentaire* U, *pour toute forme différentielle extérieure* Π *fermée de degré* $p \geqq 2$ *appartenant à l'idéal caractéristique* $\Sigma \mid U$ *de* $\Omega \mid U$, *il existe des dérivations t telles que* $Dt(\Omega) = \Pi$. *En particulier si* $p = 2$, *il existe des champs de vecteurs* X *tels que* $\theta(X)\Omega = \Pi$.

On désigne ici par *ouvert élémentaire* U un ouvert de V_n, homéomorphe à R^n, dans lequel la restriction $\Omega|U$ de Ω s'écrit $dx^1 \wedge dx^2 + \ldots + dx^{2q-1} \wedge dx^{2q}$; $\Sigma \mid U$ est l'idéal engendré par $dx^1, \ldots, dx^{2q}$. Le lemme revient à démontrer que $\Pi = d(A^1 \wedge dx^1 + \ldots + A^{2q} \wedge dx^{2q})$ et t vérifie $t(dx^1) = A^2, \ldots, t(dx^{2q}) = -A^{2q-1}$. La résolution de $\Theta_{(a)}$ et $\Theta_{(b)}$ utilise ce lemme; pour $\Theta_{(b)}$, comme $n = 2q$, on utilise en outre un théorème de Lepage [2]; il existe un isomorphisme $\mathcal{J}$ de A^{q+s} sur A^{q-s} défini par $\alpha_{q+s} = \mathcal{J}(\alpha_{q+s}) \wedge \Omega^s$ pour tout $\alpha_{q+s} \in A^{q+s}$; on identifie ainsi $\Phi^p_{(b)}$ à J^p pour $p \geqq q - 1$.

LEMME 2. — *Soit* V_n *admettant une forme de Pfaff* ω *de rang* $2q + 1$; *soit dans un ouvert élémentaire* U, *une dérivation* u *de degré* $p \geqq 1$ *telle que* $u(\omega)$ *appartienne à l'idéal caractéristique* $\Sigma \mid U$ *de* $d\omega$ (*ce qui a lieu notamment pour toute dérivation si* $n = 2q + 1$) *et vérifiant* $Du = 0$; *il existe alors dans* U *des dérivations* v *telles que* $Dv = u$, $v(\omega) = 0$, $v(d\omega) = (-1)^p u(\omega)$.

La démonstration utilise le lemme 1. La résolution de $\Theta_{(c)}$ et $\Theta_{(d)}$ s'en déduit immédiatement.

Remarque. — Si sur V_n est seulement définie une *structure de contact* (c'est-à-dire une équation $\omega = 0$, de rang $2q + 1 = n$), les équations (3) donnent encore une résolution de $\Theta_{(d)}$.

Soit $Z(\Phi^p)$ le sous-ensemble de $\Gamma(\Phi^p)$ vérifiant $Du = 0$.

COROLLAIRE DU THÉORÈME 1. — *On a pour les groupes de cohomologie à coefficients dans* Θ, *les isomorphismes* $H^p(V_n, \Theta) \approx Z(\Phi^p)/D\Gamma(\Phi^p)$. *En particulier :*

$$H^n(V, \Theta_{(a)}) \approx \mathcal{D}^n/D\mathcal{D}^{n-1} = 0,$$
$$H^p(V_n, \Theta_{(b)}) \approx \mathcal{D}^p/D\mathcal{D}^{p-1} = 0 \quad \text{pour} \quad p \geqq q,$$
$$H^p(V_n, \Theta_{(d)}) \approx \mathcal{D}^p/D\mathcal{D}^{p-1} = 0 \quad \text{pour} \quad p \geqq q + 1,$$

(Ces dernières relations étant encore valables pour les structures de contact.) Si la forme Ω sur V_n est de rang $2q = n$, on sait [2] que $\Theta_{(a)}$ est alors isomorphe au faisceau $\mathcal{F}^1$ des germes de formes de Pfaff fermées; d'après un résultat classique de la théorie des faisceaux, de la suite exacte $0 \to \mathbf{R} \to \mathcal{C}^0 \xrightarrow{d} \mathcal{F}^1 \to 0$, on déduit que $H^p(V_n, \mathcal{F}^1)$ est isomorphe à $H^{p+1}(V_n, \mathbf{R})$ c'est-à-dire au $(p+1)^{\text{ième}}$ groupe de cohomologie de V_n; on retrouve que $H^n(V_n, \Theta_{(a)}) = 0$.

Si V_n admet une forme de Pfaff ω de rang $2n+1$, on a montré [2] que $\Theta_{(d)}$ est isomorphe au faisceau $\mathcal{C}^0$; $\mathcal{C}^0$ étant fin, on a $H^p(V_n, \Theta_{(d)}) = 0$ pour $p > 0$, résultat démontré par Gray [3]; celui-ci a également montré que $H^p(V_n, \Theta_{(c)}) = 0$ pour $p \geqq 2$, d'où

Théorème 2. — *Si la variété* V_n *est symplectique* (*c'est-à-dire* Ω *de rang* n), $Z(\Phi^p_{(a)})/D\Gamma(\Phi^{p-1}_{(a)})$ *est isomorphe au* $(p+1)^{\text{ième}}$ *groupe de cohomologie de* V_n. *Si* V_n *admet une forme* ω *de rang* $n = 2q+1$, $Z(\Phi^p_{(d)})/D\Gamma(\Phi^{p-1}_{(d-1)}) = 0$ *pour* $p > 0$ et $Z(\Phi^p_{(c)})/D\Gamma(\Phi^{p-1}_{(c)}) = 0$ *pour* $p \geqq 2$.

Si l'on se donne sur V_n une n-forme différentielle Π, on sait [2] que le faisceau $\Theta_{(e)}$ de germes d'automorphismes infinitésimaux de Π est isomorphe à $\mathcal{F}^{n-1}$, d'où $H^1(V_n, \Theta_{(e)}) = H^n(V_n, \mathbf{R})$.

Remarque. — En définissant les dérivations dans l'algèbre extérieure des formes holomorphes d'une variété *complexe* W_n, on a encore les suites exactes (3) mais les faisceaux Φ^p ne sont pas fins. Kodaira [1] a donné des résolutions fines des faisceaux Θ dans le cas où Ω (ou ω) est de rang maximum. Or on peut démontrer, comme dans le cas réel, que $\Theta_{(a)}$ (resp. $\Theta_{(d)}$) est isomorphe au faisceau F_1 (resp. F_2) de germes de 1-formes holomorphes fermées (resp. fonctions holomorphes); on en déduit en particulier que $\dim H^p(W_n, \Theta_{(a)})$ [resp. $H^p(W_n, \Theta_{(d)})$] est indépendante de la forme Ω (resp. ω) considérée sur W_n, résultat utilisable dans l'étude de la déformation des structures. Une résolution fine des faisceaux F_1 et F_2 a été indiquée par Dolbeault [4].

(*) Séance du 26 février 1962.

[1] A. Frölicher et A. Nijenhuis, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wet. Amsterdam*, 59, 1956, p. 338; K. Kodaira et D. C. Spencer, *Ann. Math.*, 73, 1961; K. Kodaira, *Ibid.*, 71, 1960, p. 224.

[2] P. Libermann, *Thèse* (*Annali di Matematica*, 36, 1954); *Colloque de Géométrie différentielle globale*, Bruxelles, 1958, p. 37; *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1114.

[3] J. W. Gray, *Ann. Math.*, 69, 1959, p. 421.

[4] *Ann. Math.*, 64, 1956, p. 83.

(*Faculté des Sciences, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Utilisation en Astrophysique des filtres interférentiels très sélectifs et d'un filtre à bandes passantes multiples.* Note (*) de M. **Georges Courtès**, présentée par M. André Danjon.

L'étude des astres en lumière monochromatique nécessite deux sortes de sélectivités : 1° une haute sélectivité obtenue grâce aux filtres interférentiels moyennant des précautions essentielles de montage; 2° une moyenne sélectivité pour laquelle un nouveau filtre à réseau est proposé. Ce filtre permet d'étudier simultanément plusieurs bandes passantes parfaitement définies.

Le problème de la sélection des radiations monochromatiques à travers une bande passante étroite ou, au contraire, de domaines spectraux étendus, mais bien définis, se pose constamment en Astrophysique et en Géophysique. Les filtres colorés et l'utilisation des bandes d'absorption de certaines substances ne résolvent que très imparfaitement ce problème. Cette Note se bornera à préciser deux solutions intéressantes, l'une concernant les filtres interférentiels de haute sélectivité, l'autre concernant un filtre à réseau de moyenne sélectivité mais comportant des bandes passantes multiples dont l'usage peut être simultané. La seconde solution peut s'étendre plus facilement que la première aux domaines infrarouge et ultraviolet.

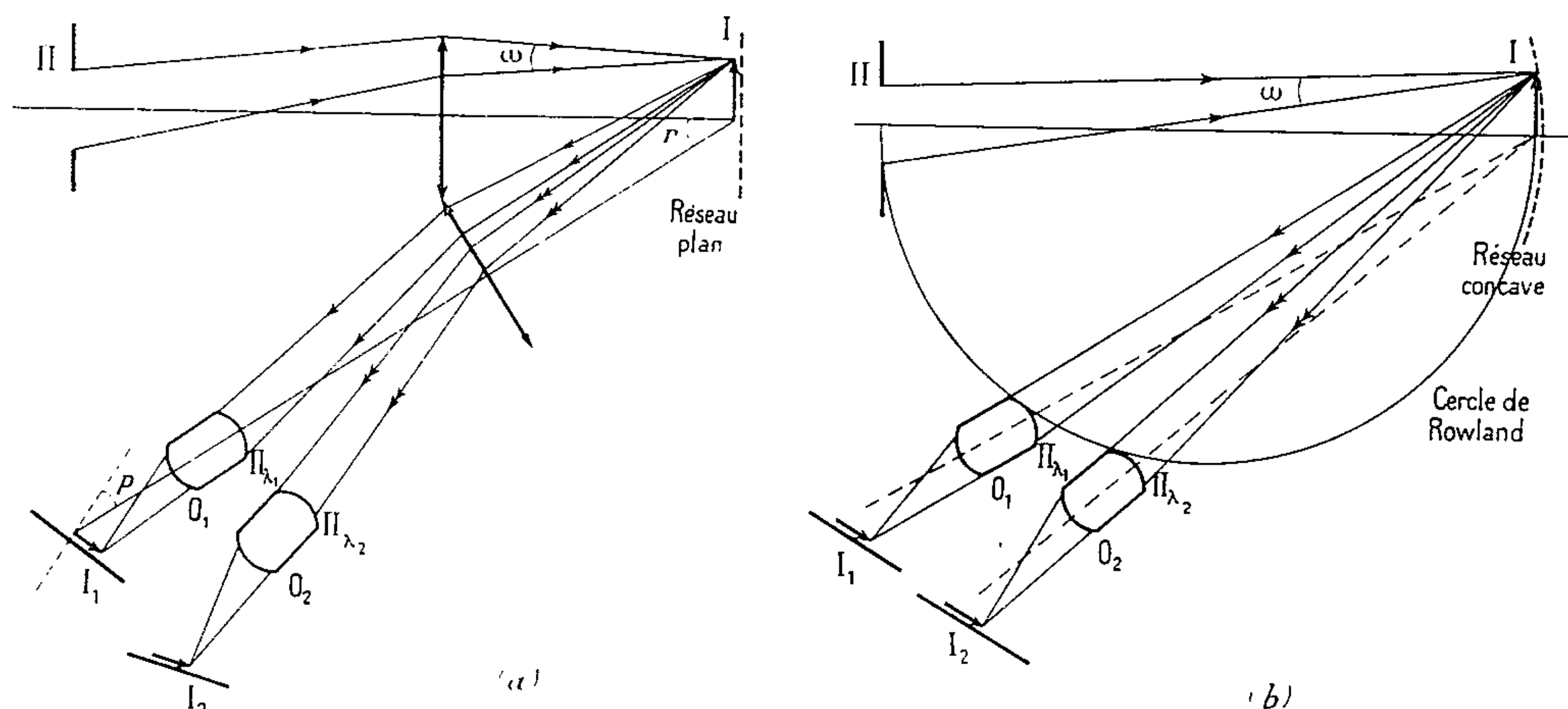
1. Haute sélectivité. — Un filtre interférentiel se comporte comme un étalon de Pérot et Fabry exactement accordé en principe sur la longueur d'onde λ_m qu'on veut transmettre. La sélectivité, dans certains filtres interférentiels récents atteint 10 Å et peut descendre à 4 Å ([1]). Si l'on place un tel filtre près du plan focal d'un télescope, il faut que l'angle ω des faisceaux convergents issus de la pupille Π de l'instrument soit au moins égal au diamètre apparent α de la tache centrale des anneaux de Pérot et Fabry. Sinon il y a perte d'énergie et tout se passe comme si le télescope était diaphragmé en lumière monochromatique λ_m par un diaphragme circulaire.

Il arrive souvent que l'insuffisance des moyens de contrôle des constructeurs entraîne la livraison de filtres dont la sélectivité et la transmission sont excellentes mais dont la couche séparatrice e n'est pas bien ajustée, on obtient alors une tache centrale plus petite (tache évanescente au centre, des anneaux de Pérot et Fabry) dont le pic de transmission peut considérablement baisser, ou bien un anneau (premier anneau de Pérot et Fabry). C'est dans ce dernier cas que le constructeur conseille d'incliner le filtre pour l'ajuster sur la longueur d'onde λ_m ([2]). Tout se passe alors comme si, en lumière monochromatique λ_m, le télescope était diaphragmé par un diaphragme correspondant au segment d'anneau intercepté par la pupille Π du télescope. La perte de transmission monochromatique du

système est alors considérable. Une pupille monochromatique d'une telle forme peut entraîner des erreurs très grossières dans l'utilisation des instruments placés à la suite du filtre (photomètre photoélectrique, spectrographe à fentes multiples, interféromètres, diaphragmes d'étalonnage photométrique, etc.). Il est donc indispensable de choisir très soigneusement le filtre en fonction de l'instrument sur lequel il doit travailler. Un cas particulièrement favorable et qui permet d'utiliser un filtre très sélectif dans des faisceaux d'ouverture suffisante est celui où le premier anneau couvre parfaitement la pupille annulaire Π du télescope (due à l'obturation centrale du petit miroir). Nous avons pu ainsi utiliser un filtre de 4 A de bande passante dans le faisceau de rapport d'ouverture F/5 du télescope de 193 cm de l'Observatoire de Haute-Provence avec une efficacité photométrique presque totale. Cette technique apporte un progrès considérable en Astrophysique puisqu'elle permet d'utiliser des grands télescopes avec un contraste monochromatique de l'ordre de 50 fois supérieur à celui des filtres colorés. Les nébuleuses monochromatiques dont la brillance est 50 fois moins intense sont alors détectables lorsqu'on atteint le voile de fond de l'émulsion. L'usage du « réducteur focal » est alors indispensable pour que le temps de pose ne soit pas prohibitif ([3]).

2. Moyenne sélectivité. — Une utilisation non classique du réseau plan ou concave permet de réaliser un filtre à bandes passantes multiples dont les domaines spectraux sont parfaitement définis.

Principe du filtre. — On forme l'image I à étudier dans le voisinage immédiat, pratiquement confondue avec la surface d'un réseau. La pupille Π du système optique formant cette image joue le rôle de la fente classique d'un spectrographe à réseau; les images monochromatiques de Π se forment en Π_{λ_1}, Π_{λ_2}, ... Il suffit de placer en Π_{λ_1}, Π_{λ_2} des objectifs O_1, O_2 pour reformer l'image I en I_1, I_2, ... qui seront les images monochromatiques de I anamorphosées par l'angle de diffraction r par rapport au réseau et par l'angle d'incidence p par rapport à la plaque ([4]) (*fig.* 1).



Sélectivité. — La sélectivité dépend de l'angle ω d'ouverture des faisceaux issus de II. Elle est d'autant plus grande que ω est petit et que la dispersion du réseau est grande. Ces propriétés sont particulièrement adaptables :

1° aux foyers Coudé et Cassegrain des grands télescopes où précisément ω est petit. Il est facile de diminuer ω par un transport d'image et une diminution du rapport d'ouverture et d'atteindre ainsi des sélectivités de l'ordre de 120 Å;

2° aux montages très simples qu'on est amené à imaginer pour les recherches astronomiques et géophysiques spatiales où II peut être un simple miroir concave.

Champ. — Le champ dépend de l'instrument placé en II et des dimensions même du réseau.

Luminosité. — La luminosité du système dépendra uniquement de la transmission du réseau et du rapport d'ouverture des objectifs O_1, O_2, ..., placés dans chacun des faisceaux monochromatiques. Ces objectifs étant de petits diamètres, ce rapport d'ouverture peut être très grand. Ce filtre peut être utilisé pour des objets faibles. L'étude complète et les résultats de ces recherches sont en cours de publication (5), (6).

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) Meilleurs filtres que nous ayions étudiés : Grubb Parsons.

(2) Cette inclinaison est possible uniquement dans le cas où l'épaisseur angulaire du premier anneau est au moins égale à l'ouverture angulaire ω des faisceaux du télescope. Pour les filtres très sélectifs cela ne peut arriver que lorsque ω est petit (foyers Coudé ou Cassegrain).

(3) G. Courtès, *Ann. Astrophys.*, 23, 1960, p. 115.

(4) Cette anamorphose, faible dans le premier ordre, plus gênante dans le second ordre est de toute façon, facile à corriger par restitution. Dans le cas du réseau concave, l'astigmatisme ne modifie que le contour des pupilles monochromatiques Π_{λ_1}, Π_{λ_2}, ... et non l'aspect de l'image I qui est confondue avec le réseau.

(5) G. Courtès et P. Cruvellier (à paraître aux *Annales d'Astrophysique*).

(6) R.-M. Bonnet et G. Courtès (à paraître aux *Annales d'Astrophysique*).

ASTROPHYSIQUE. — *Vitesse radiale de nouvelles régions* H II. Note (*) de M. **Paul Cruvellier**, présentée par M. André Danjon.

Afin de déterminer l'appartenance des régions H II aux divers bras spiraux de la Galaxie mis récemment en évidence ([1]), nous avons mesuré la vitesse radiale d'un certain nombre de nébuleuses qu'on peut raisonnablement considérer comme étant en relation avec les associations *Cep* I, *Cas* I, *Per* I d'une part et *Cep* II, *Cas* II et *Cas* III d'autre part. Le dispositif interférentiel utilisé, déjà décrit ([4]) avait été monté au foyer Newton du télescope de 193 cm de l'Observatoire de Haute-Provence. Dans ces conditions, on peut atteindre des nébuleuses dont le diamètre apparent est égal ou supérieur à 3′.

Tableau I.

([2]).	Catalogue Sharpless ([3]).	α_{1950}.	δ_{1950}.	l_1 Lund ([5]).	b_1.	Vitesse radiale moyenne.	Étoiles excitatrices S. Sharpless ([3]).
	E 173	0 h 18 m	61° 38′	87° 2	−0° 3	−14,1	
γ *Cas*..................	E 185	0 54	60 29	91 5	−1 5	− 3,6	(γ *Cas* V. R. −6,8) — +60° 39
	E 196	2 49	62 1	104 4	+3 2	−42,5	–
	E 235	5 37	35 49	141 3	+4 1	−26,0	–
O. H. P. 99.............	E 155	22 55	62 19	77 8	+2 6	+ 4,0	HD 216532 216658 216711 216898 217035 217061 217086 217312 217463
	E 158	23 11	61 12	79 2	+0 9	−47,6	–
O. H. P. 104, NGC 7635...	E 162	23 18	60 45	79 9	+0 3	−51,4	HD 220057 +60° 2522
	E 165	23 38	61 39	82 3	+0 3	−26,6	+61° 2494
O. H. P. 106...........	E 170	23 59	64 19	85 0	+2 5	−60,7	+63° 2093

Malheureusement il n'existe pas de mesures de vitesse radiale pour les étoiles excitatrices. Il est ainsi impossible de faire pour ces astres la comparaison entre la vitesse radiale des étoiles et celle des nébuleuses. Pour deux des nébuleuses publiées ici (O. H. P. 106 et O. H. P. 104), la vitesse radiale avait déjà été mesurée ([4]). Le léger écart des vitesses est dû au fait que ces deux nébuleuses sont étendues et les régions étudiées dans les deux cas ne sont pas rigoureusement les mêmes.

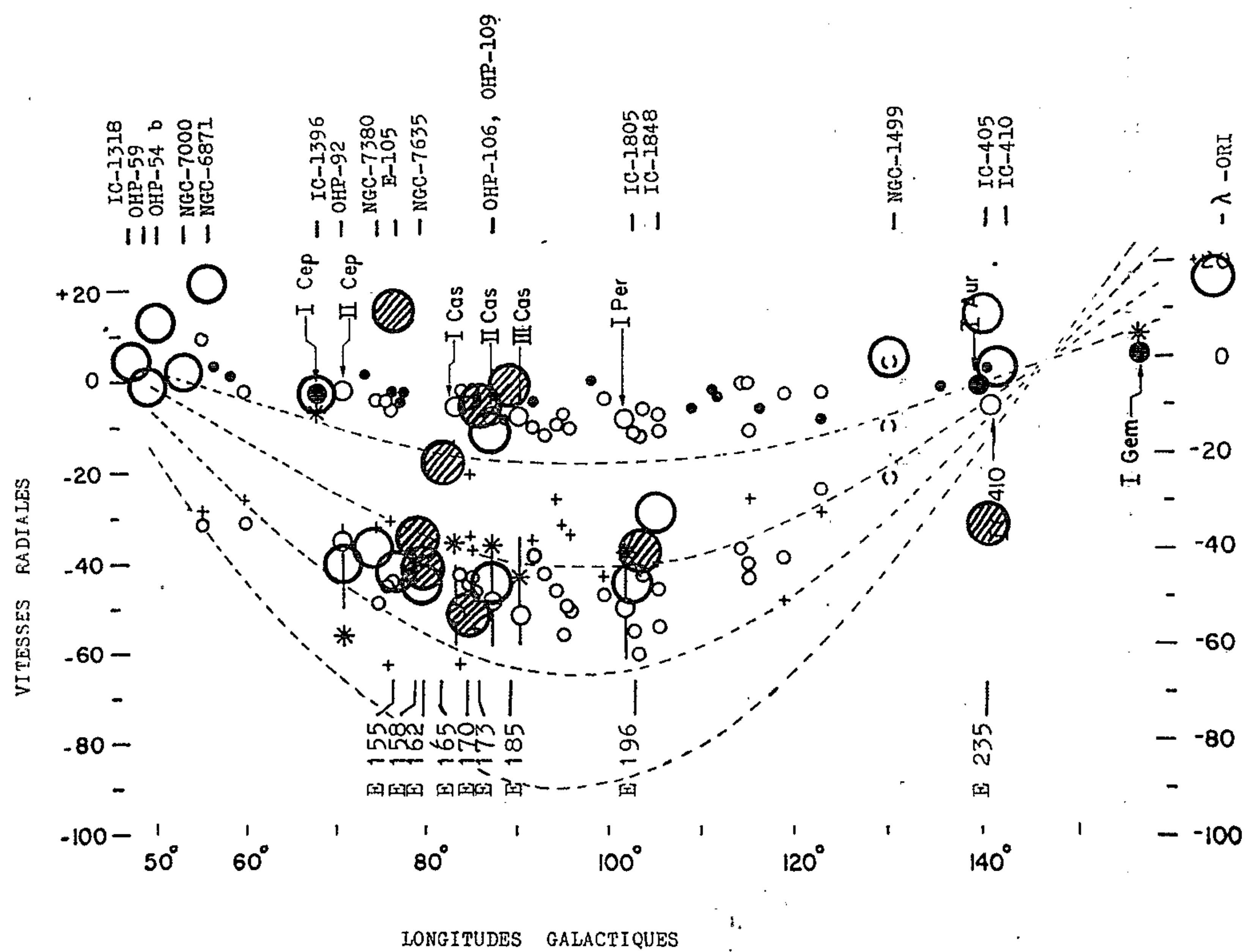

IC-1318
OHP-59
OHP-54 b
NGC-7000
NGC-6871
IC-1396
OHP-92
NGC-7380
E-105
NGC-7635
OHP-106, OHP-109
IC-1805
IC-1848
NGC-1499
IC-405
IC-410
λ-ORI
I Cep
II Cep
I Cas
II Cas
III Cas
I Per
I Aur
I Gem
410
VITESSES RADIALES
LONGITUDES GALACTIQUES
E 155
E 158
E 162
E 165
E 170
E 173
E 185
E 196
E 235

Fig. 1.

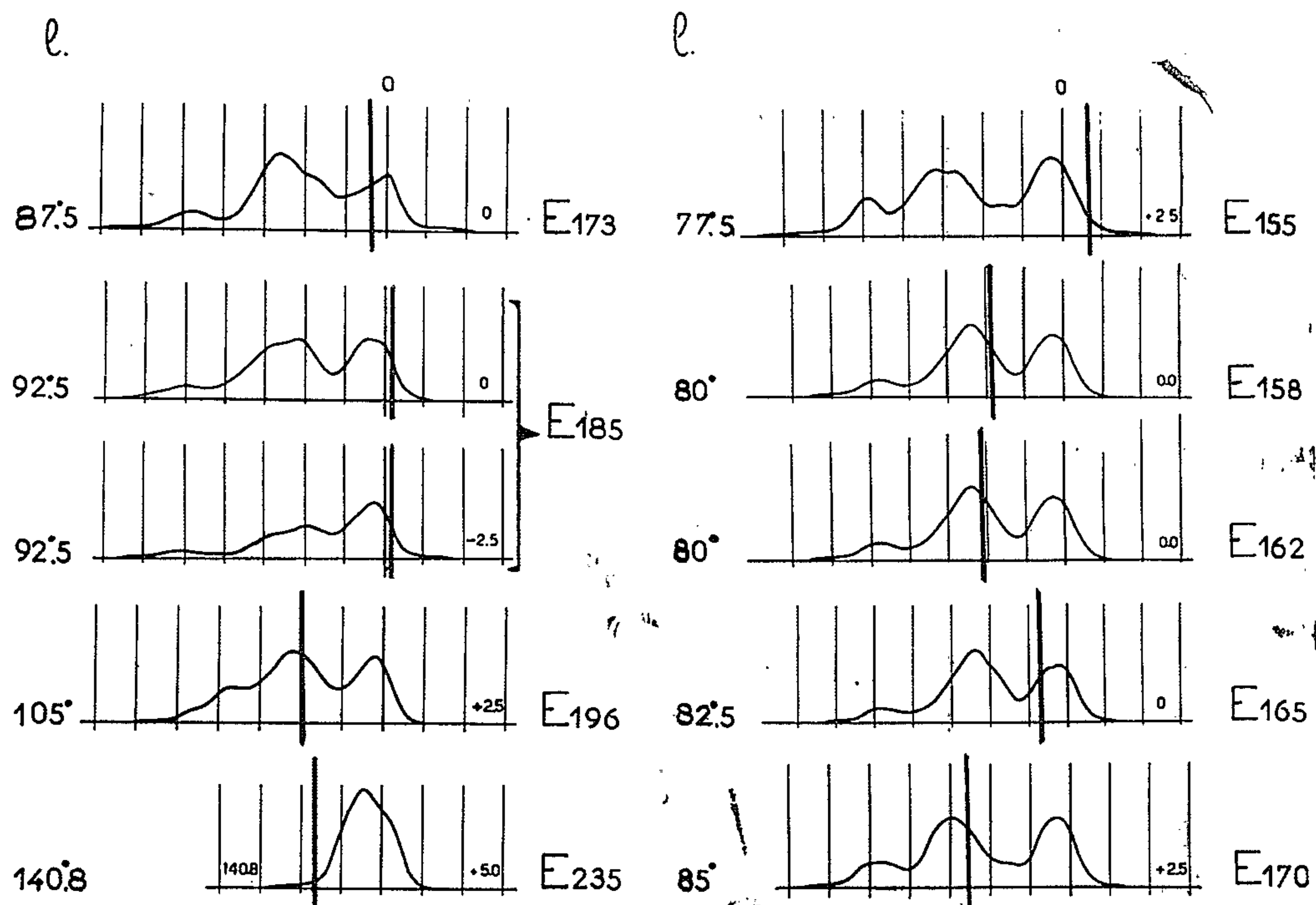

l.
87°.5
92°.5
92°.5
105°
140°.8
E173
E185
E196
E235
77°.5
80°
80°
82°.5
85°
E155
E158
E162
E165
E170

Fig. 2.

La comparaison des vitesses radiales des régions H II avec celles des raies d'absorption interstellaire mesurées par G. Münch (6) avait déjà été publiée (4) afin de permettre une première comparaison avec les régions H II. Les nouvelles mesures ont été volontairement ajoutées sur ce dernier graphique afin de donner une idée meilleure de la répartition d'ensemble de la vitesse radiale des nuages d'hydrogène.

Deux nébuleuses ont des positions anormales : E 235 se trouve à un nœud de rotation galactique et de ce fait devrait avoir une très faible vitesse négative, nos mesures donnent — 34 km/s. E 155 dont il est possible de calculer la distance des étoiles excitatrices semble appartenir au premier bras spiral. En effet, la distance est de l'ordre de 300 pc (7). L'écart de vitesse constaté peut être vraisemblablement imputé à d'importants mouvements internes.

La comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par G. Westerhout à l'aide de la raie hertzienne de 21 cm (8) permet de constater que pour les régions H II appartenant au deuxième bras, la vitesse radiale trouvée est plus faible que celle de la région H I correspondante. Ce fait peut s'expliquer par la position probable des régions d'émission observées, en avant des bras d'absorption.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) O. STRUVE, *Sky and telescope*, 10, 1951, p. 215.
(2) G. COURTÈS, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 795 et 1283.
(3) S. SHARPLESS, *Ap. J.*, Supplement Series, 4, 1959, p. 257-280.
(4) G. COURTÈS, *Ann. Astroph.*, 23, 1960, p. 115-217.
(5) *Annals of the Observatory of Lund*, 3, 1932.
(6) G. MÜNCH, *Ap. J.*, 125, 1957, p. 42.
(7) W. A. HILTNER, *Ap. J.*, Supplement Series, II, 1956, p. 389-462.
(8) C. A. MULLER et G. WESTERHOUT, *B. A. N.*, 13, 1957, p. 475.

ACOUSTIQUE. — *Schéma équivalent d'un quartz transducteur d'ultrasons chargé par une impédance liquide.* Note (*) de

MM. **Norbert Segard, Jean Pouliquen**, et **Gérard Posselle**,

transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

A partir de mesures au Q-mètre, on établit un schéma équivalent d'un quartz transducteur d'ultrasons chargé par une impédance liquide. Ce schéma est une simplification du schéma classique dû à Watanabe ([1]) et permet de résoudre facilement le problème de l'adaptation du transducteur à l'étage de sortie d'un générateur H. F. et de connaître la puissance transmise au quartz.

Dans une Note antérieure ([2]) nous avons exposé les éléments d'un calcul de l'intensité des raies d'un spectre de diffraction de la lumière par une onde ultrasonore plane.

Afin d'en vérifier expérimentalement le bien-fondé, nous nous sommes proposés, au préalable, dans ce travail, d'établir un schéma électrique équivalent d'un quartz producteur d'ultrasons, en vue de l'adapter convenablement à un générateur H. F.

Le quartz que nous avons utilisé produisait des ultrasons dans un vase-laboratoire rempli d'eau (projecteur de la S. C. A. M. du type L) :

— diamètre du quartz : 6 cm;

— épaisseur : 2,9 mm;

— diamètre actif : 3,8 cm.

Le schéma électrique classique établi par Watanabe ([1]) (*fig.* 1) du dipôle équivalent à ce même quartz sans charge acoustique a été mesuré par la méthode connue dite « de la crevasse ».

Nous avons trouvé $C_0 \simeq 35$ pF et $R = 2$ à $3\,000\ \Omega$.

Monté en parallèle sur la capacité du circuit oscillant d'un Q-mètre, le quartz produisait une crevasse dans la courbe de résonance de ce circuit oscillant pour la fréquence $F_0 \simeq 1\,000$ kHz.

Cette crevasse s'atténuait dès que le quartz se trouvait chargé par une impédance liquide, et elle disparaissait pour une hauteur d'eau inférieure

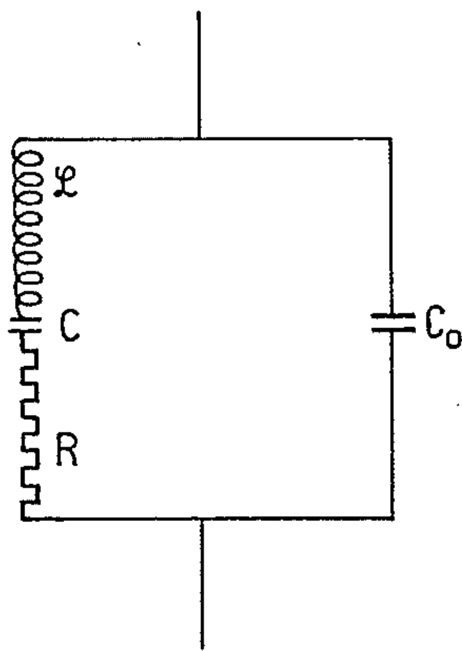


Fig. 1.

au millimètre : ce qui traduit une augmentation importante de la résistance R.

Abandonnant la méthode de la crevasse désormais dénuée de sens, nous avons mesuré la conductance G et la susceptance B du quartz chargé par une hauteur de 14 cm d'eau, ce qui correspond à son mode d'emploi habituel.

Ces mesures ont été faites au Q-mètre par la méthode classique.

Des ondes stationnaires causées par la réflexion de l'onde à la surface de séparation de l'eau et de l'air, venaient perturber complètement les mesures à certaines fréquences.

Elles ont été presque totalement supprimées en introduisant dans le vase-laboratoire, hors du faisceau d'ultrasons, un plongeur dont le volume

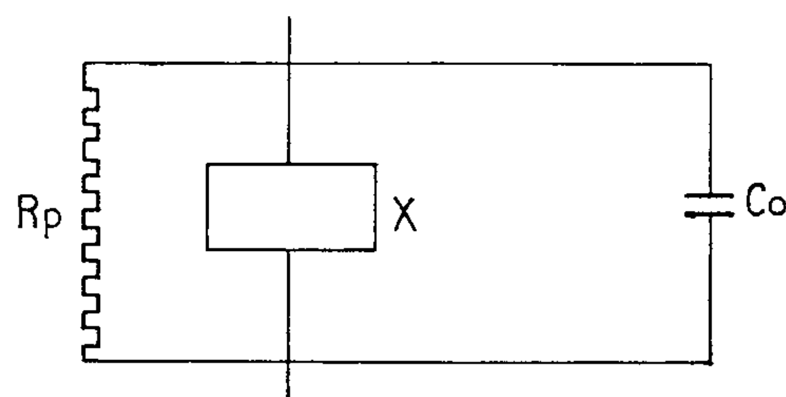


Fig. 2.

immergé était choisi de manière à obtenir, à chaque fréquence, le minimum de surtension : ce qui correspondait à renvoyer sur le quartz l'onde réfléchie en opposition de phase.

Les résultats, dans ces conditions expérimentales, furent :

F (kHz).	B (μ℧).	G (μ℧).	F (kHz).	B (μ℧).	G (μ℧).
900,0	185,0	1,10	950,0	199,0	4,25
905,2	194,5	1,22	955,2	202,0	4,65
910,0	194,0	1,16	960,0	203,0	4,75
915,2	195,0	1,46	965,2	205,0	4,12
920,0	189,0	1,60	970,0	203,0	4,13
925,2	197,5	1,95	975,2	203,0	3,84
930,0	197,5	2,41	980,0	205,0	3,46
935,2	197,5	3,08	985,2	207,0	3,03
940,0	198,0	3,49	990,0	206,0	2,95
945,2	201,0	3,49			

ce qui montre, aux imprécisions des mesures près, que

$$B = C_0 \omega \qquad \text{et} \qquad G = \frac{1}{R_p}, \qquad \text{avec} \quad G = f(\omega).$$

Dans ces conditions, le schéma se réduit à la simple capacité C_0 shuntée par une résistance R_p.

Par équivalence électrique, en effet, si $R \gg L\omega - 1/C\omega$ il est facile de montrer que le schéma de la figure 1 se réduit à celui de la figure 2, avec

$$R_p \simeq R, \qquad X \ll \frac{1}{C_0\omega}.$$

Un tel schéma équivalent s'avère intéressant lorsqu'il s'agit d'adapter le transducteur à un générateur. Il suffira, pour une transmission optimale d'énergie, que l'impédance interne du générateur soit égale à $R_p + j\omega L$ avec L telle que $LC_0\omega^2 = 1$ (ω, pulsation de travail).

De plus, une fois cette adaptation réalisée, le $\cos\varphi$ de l'ensemble est égal à l'unité et la mesure de la puissance transmise est facilitée.

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) Y. WATANABE, *Elektr. Nachr. Technik*, 5, 1928, p. 45.

(2) N. SEGARD et J. POULIQUEN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 327.

(*Laboratoires de la Faculté libre des Sciences de Lille* et *Institut Supérieur d'Électronique du Nord, I. S. E. N.*)

THERMIQUE INDUSTRIELLE. — *Influence de l'environnement et de l'excès d'air sur le facteur total d'émission et la température de radiation d'une flamme d'hydrocarbures liquides.* Note (*) de M. **Louis Charpenet**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons déterminé les températures et les facteurs d'émission d'une flamme d'hydrocarbures liquides dans une chambre de combustion entourée complètement d'écrans d'eau, puis dans la même chambre tapissée de réfractaires sur la moitié de sa longueur.

Les débits de combustible et les excès d'air de combustion étaient les mêmes dans les deux cas : 70 kg/h et 22 %.

La chambre étant recouverte de réfractaires nous avons également déterminé les mêmes caractéristiques thermiques de la flamme, pour le même débit de combustible (70 kg/h).

Les mesures ont été faites sur l'axe du brûleur dans des plans transversaux de flammes situés respectivement à 275, 584, 996 et 1408 mm du nez du brûleur.

Nous avons mesuré le facteur d'émission monochromatique par une méthode optique dérivée de celle de Kurlbaum, en utilisant un corps noir auxiliaire (lampe à filament de tungstène) et un pyromètre optique à disparition de filament.

Le facteur d'émission monochromatique $\varepsilon_{\lambda T}$ et la température absolue vraie T de la flamme sont donnés par les deux équations suivantes :

$$B_{S'\lambda} = B_{S\lambda} + (1 - \varepsilon_{\lambda T})\, BT_{a\lambda}, \tag{1}$$

$$\frac{1}{S_\lambda} - \frac{1}{T} = \frac{\lambda}{C_2} \operatorname{colog}_E \varepsilon_{\lambda T}; \tag{2}$$

S_λ est la température absolue de brillance de la flamme mesurée au pyromètre optique;

S'_λ est la température absolue de brillance du corps noir auxiliaire vu au travers de la flamme et mesurée au pyromètre optique;

$T_{a\lambda}$ est la température absolue vraie du corps noir auxiliaire;

$B_{S\lambda}$, $B_{S'\lambda}$, $B_{T_{a\lambda}}$ sont les brillances correspondantes pour la longueur d'onde $\lambda = 0{,}665\ \mu$;

C_2 est une constante égale à 14 380 μ°K.

Nous avons, d'autre part, mesuré la température de radiation avec un pyromètre à radiation totale. Ses caractéristiques optiques sont telles qu'il voit la flamme sous le même diamètre apparent que le pyromètre optique, de sorte que les deux instruments explorent la même région de la flamme.

Le facteur d'émission total ε_T est alors donné par la loi de Stefan [1] :

$$\varepsilon_T = \left(\frac{T_R}{T}\right)^4$$

T étant la température vraie déterminée précédemment.

Nous avons groupé dans les deux tableaux I et II les valeurs des facteurs d'émission et des températures (ramenées en degrés centigrades) de la flamme lorsqu'elle est environnée d'écrans d'eau et lorsqu'elle est environnée de réfractaires, nous y avons ajouté les valeurs des radiances exprimées en C. G. S.

TABLEAU I.

Flamme environnée d'écrans d'eau.

(Excès d'air : 22 %.)

Distance au brûleur (mm).	S_λ.	$\varepsilon_{\lambda T}$.	T.	T_R.	ε_T.	R.
275	1 340	0,88	1 350	1 095	0,50	4,6
584	1 240	0,96	1 243	1 050	0,58	4,2
996	1 148	0,97	1 152	1 000	0,64	3,6
1 408	1 020	0,92	1 025	835	0,53	2,05

TABLEAU II.

Flamme environnée de réfractaires sur sa demi-longueur.

(Excès d'air : 22 %.)

Distance au brûleur (mm).	S_λ.	$\varepsilon_{\lambda T}$.	T.	T_R.	ε_T.	R.
275	1 370	1	1 370	1 315	0,87	8,64
584	1 310	0,95	1 315	1 220	0,78	6,75
996	1 170	0,715	1 200	954	0,48	3,08
1 408	927	0,04	1 185	852	0,35	2,17

L'augmentation du facteur d'émission total et de la température de radiation est très nette quand les écrans d'eau sont recouverts de réfractaires. La radiance énergétique est pratiquement double.

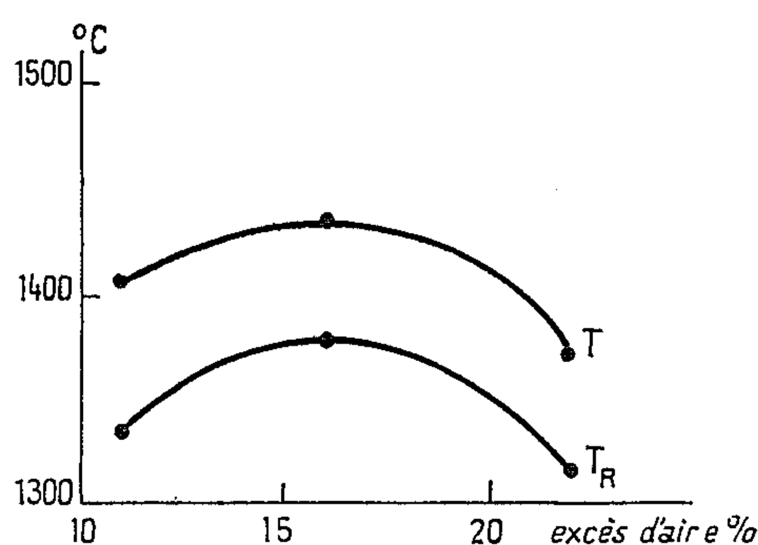


Fig. 1.

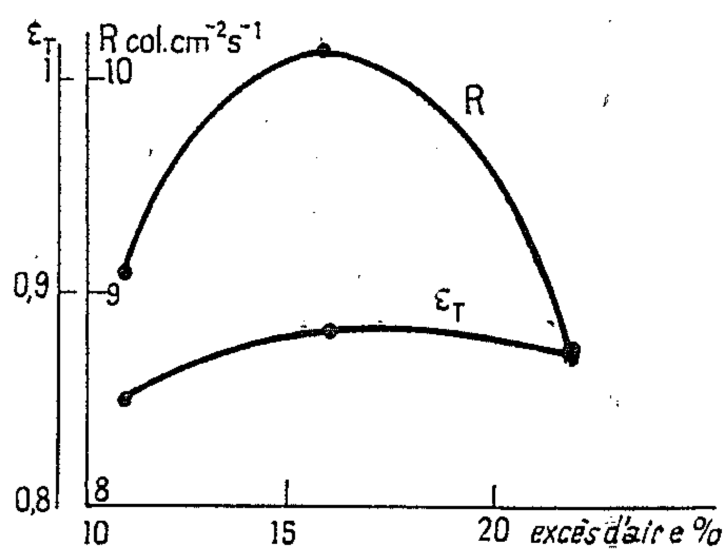


Fig. 2.

Fig. 1. — Températures (T et T_R) au point 275, en fonction de l'excès d'air.

Fig. 2. — Pouvoir émissif (ε_T) et radiance (R) au point 275, en fonction de l'excès d'air.

Nous avons groupé dans les deux tableaux III et IV les valeurs des facteurs d'émission et des températures que prend la flamme environnée de réfractaires pour deux autres excès d'air de combustion : 16 et 11 %.

La comparaison des tableaux II, III et IV ainsi que les figures 1, 2, 3 et 4 montrent qu'en un point donné de la flamme la température vraie T, la

température de radiation T_R, le facteur d'émission total ε_T ainsi que la radiance énergétique sont maximaux pour un excès d'air de combustion voisin de 16 %.

Cela s'explique ainsi : un faible excès d'air provoque une combustion incomplète et une diminution du rayonnement, un fort excès d'air provoque

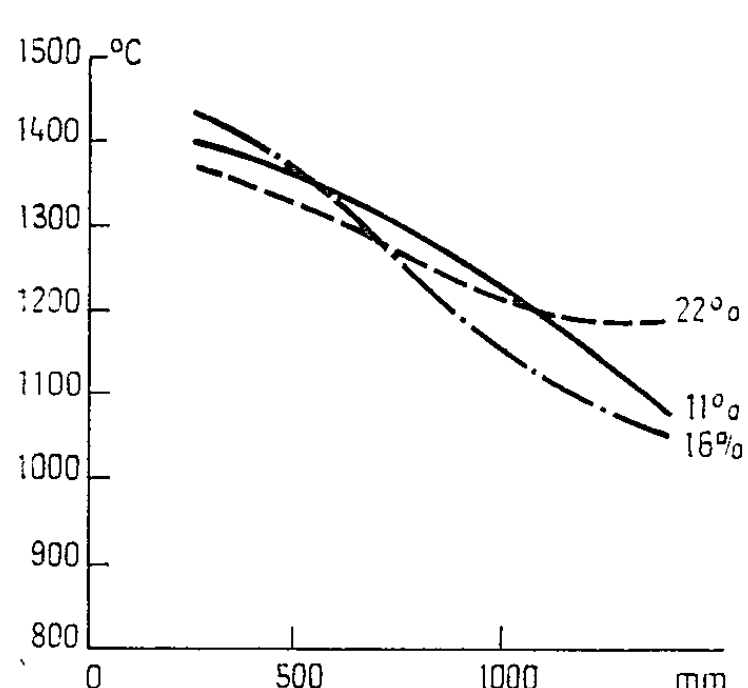


Fig. 3.

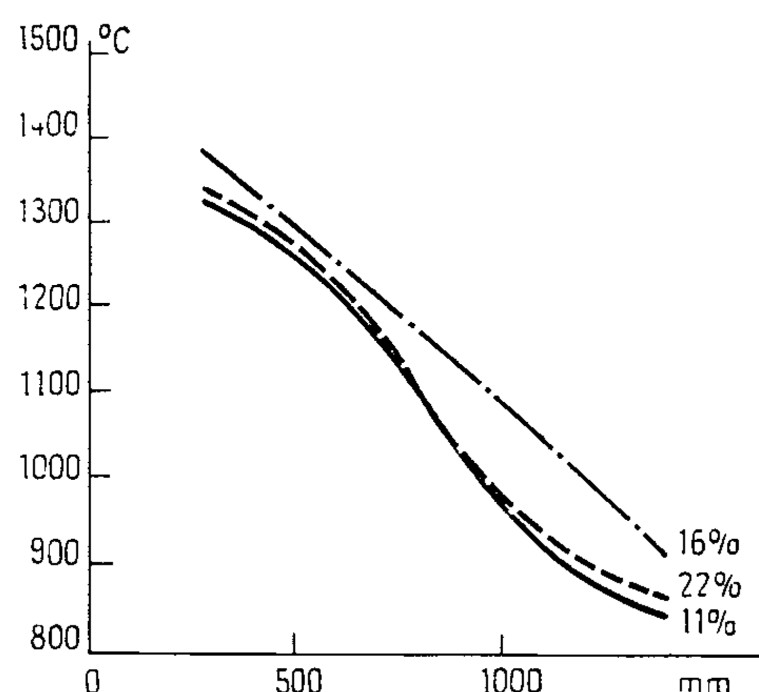


Fig. 4.

Fig. 3. — Profil des températures vraies (T) de la flamme, en fonction de l'excès d'air.
Fig. 4. — Profil des températures de radiance (T_R) de la flamme, en fonction de l'excès d'air.

une diminution simultanée des températures et du nombre des particules de carbone rayonnantes et, en conséquence, une diminution du rayonnement. On conçoit qu'il y ait un rayonnement maximal de *la flamme pour un excès* d'air de combustion déterminé.

TABLEAU III.

Flamme environnée de réfractaires sur sa demi-longueur.
(Excès d'air : 16 %.)

Distance au brûleur (mm).	S_λ.	$\alpha_{\lambda T}$.	T.	T_R.	ε_T.	R.
275	1435	1	1435	1380	0,88	10,15
584	1331	0,93	1341	1260	0,815	7,51
996	1128	0,75	1150	1075	0,805	4,49
1408	1016	0,64	1050	890	0,60	2,48

TABLEAU IV.

Flamme environnée de réfractaires sur sa demi-longueur.
(Excès d'air : 11 %.)

Distance au brûleur (mm).	S_λ.	$\alpha_{\lambda T}$.	T.	T_R.	ε_T.	R.
275	1405	1	1405	1335	0,845	9,09
584	1320	0,93	1328	1235	0,785	7,03
996	1213	0,84	1232	955	0,445	3,09
1408	1052	0,72	1080	835	0,45	2,05

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) Il serait inexact de déterminer le facteur d'émission total en écrivant l'équation (1) en rayonnement total. Cf. *Comptes rendus du Congrès sur les Journées de la combustion et des combustibles solides*, Intervention de M. le Professeur VÉRON, p. 124.

ÉLECTRICITÉ. — *Domaine de validité de l'expression analytique du courant d'absorption d'un chlorure de polyvinyle.* Note (*) de MM. **Alain Couget** et **Robert Lacoste**, transmise par M. Charles Camichel.

La variation, en fonction du temps du courant d'absorption d'un chlorure de polyvinyle peut être représentée par une expression de forme at^{-n}, de 0,5 ms jusqu'à quelques heures après l'instant d'application d'un échelon de tension.

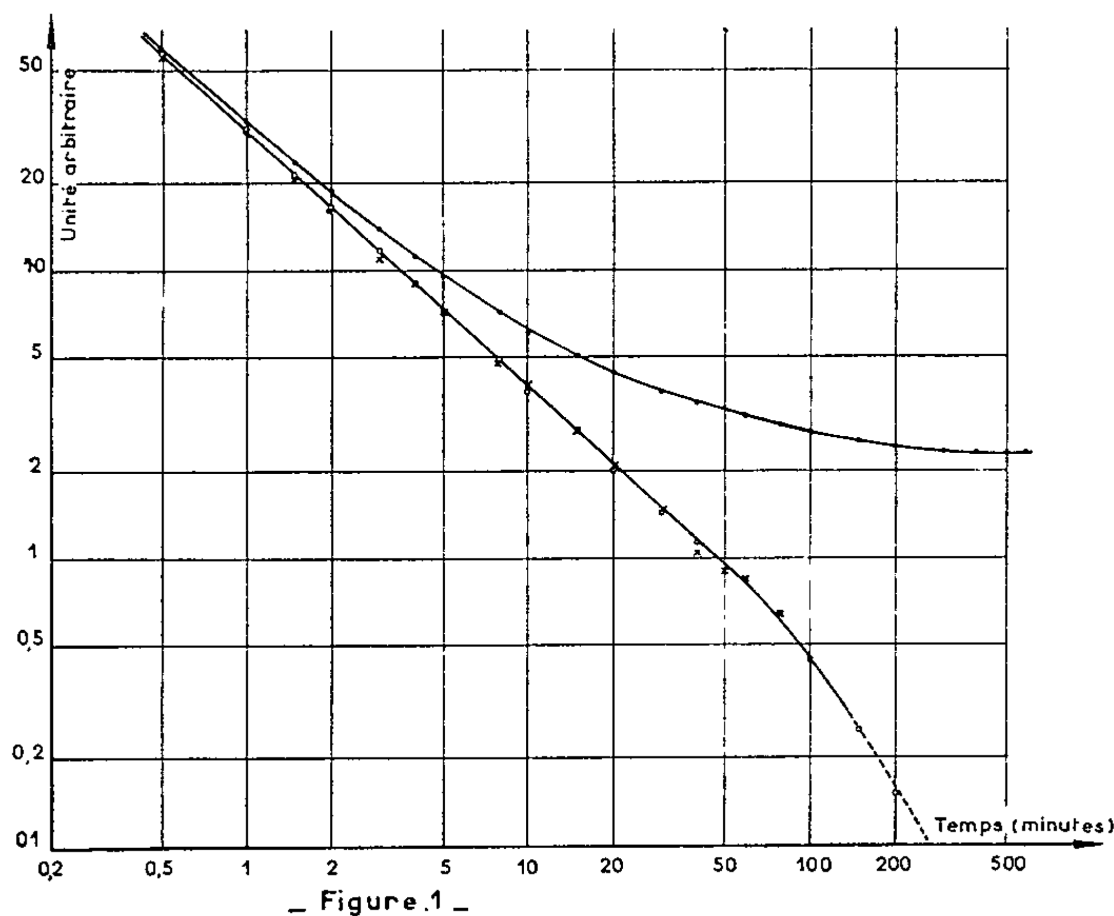
On sait que de nombreuses formules ont été proposées pour représenter la variation dans le temps du courant d'absorption d'un matériau isolant. C'est l'expression $i = at^{-n}$, qui paraît le plus souvent conforme aux résultats de l'expérience. Elle est représentée, en coordonnées logarithmiques, par une droite de pente $-n$. Mais si l'on effectue des mesures assez précises et assez longues, on constate que la variation devient plus rapide et que sa représentation se raccorde à une deuxième droite, de pente supérieure à 1, en valeur absolue. C'est ce que prévoit la théorie de Wagner et que confirme la figure 1 relative à un échantillon d'épaisseur 40 μm, de chlorure de polyvinyle à 33 % de phtalate de butyle. Ces résultats obtenus à l'aide d'un appareillage classique [1] font apparaître la superposition du courant de résorption (décharge) et du courant d'absorption obtenu en déduisant, à chaque instant, le courant de conduction de l'intensité de charge. On notera la valeur de la pente de la droite commune : $-0{,}89$, valeur retrouvée à 5 % près sur un certain nombre d'échantillons du même matériau, et le fait que la relation $i = at^{-n}$ ne cesse d'être valable que 1 à 2 h après l'instant d'application du champ électrique.

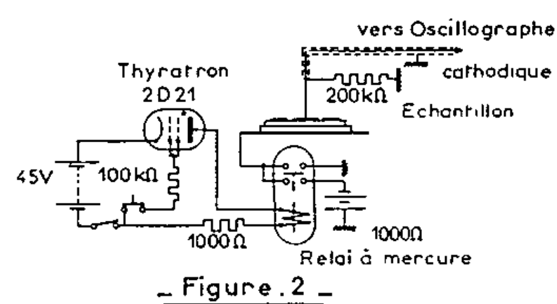
Ayant déterminé l'ordre de grandeur de cette limite supérieure, nous avons cherché à situer l'instant à partir duquel le courant pourrait être représenté par la fonction $i = at^{-n}$. On imagine bien en effet que, aux temps très courts après l'application de l'échelon de tension, le courant d'absorption ne puisse tendre vers l'infini, et que son expression doive se trouver modifiée.

Notre expérimentation a consisté à photographier, sur l'écran d'un oscillographe cathodique à réponse rapide (temps de montée inférieur à 1 μs), la courbe de variation de la différence de potentiel aux bornes d'une résistance en série avec l'éprouvette en essai. Afin de réduire le plus possible la période pendant laquelle le courant résiduel que nous étudions, se trouvait masqué par le courant normal de charge ou de décharge de l'échantillon, la constante de temps du circuit a été choisie de l'ordre de 80 μs, valeur minimale compatible avec une résistance de mesure garantissant une sensibilité suffisante à l'enregistrement. Il importait, en outre, que le commutateur permettant d'appliquer la tension sur l'éprouvette ou de mettre cette dernière en court-circuit, offrît des

contacts rapides et exempts de rebondissement. La solution a été trouvée dans l'emploi d'un relais à contacts mouillés au mercure, commandé par thyratron (*fig.* 2).

Ainsi, pour une même tension de charge conduisant à un gradient de potentiel de 0,5 V/μm au sein du matériau, nous avons enregistré le courant de décharge avec des vitesses de balayage de l'oscillographe croissant régulièrement à partir de 5 μs/cm. La figure 3 en donne un exemple correspondant à un balayage de 20 μs/cm et montrant qu'avec notre système de commutation, les résultats deviennent exploitables à partir de 15 μs après l'application de la tension.





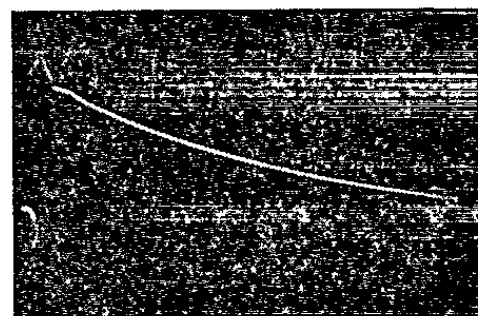


Fig. 1. — Limite supérieure du domaine de validité de l'expression $i = at^{-n}$.
● Courant de charge;
○ Courant d'absorption déduit de la charge;
× Courant de résorption.

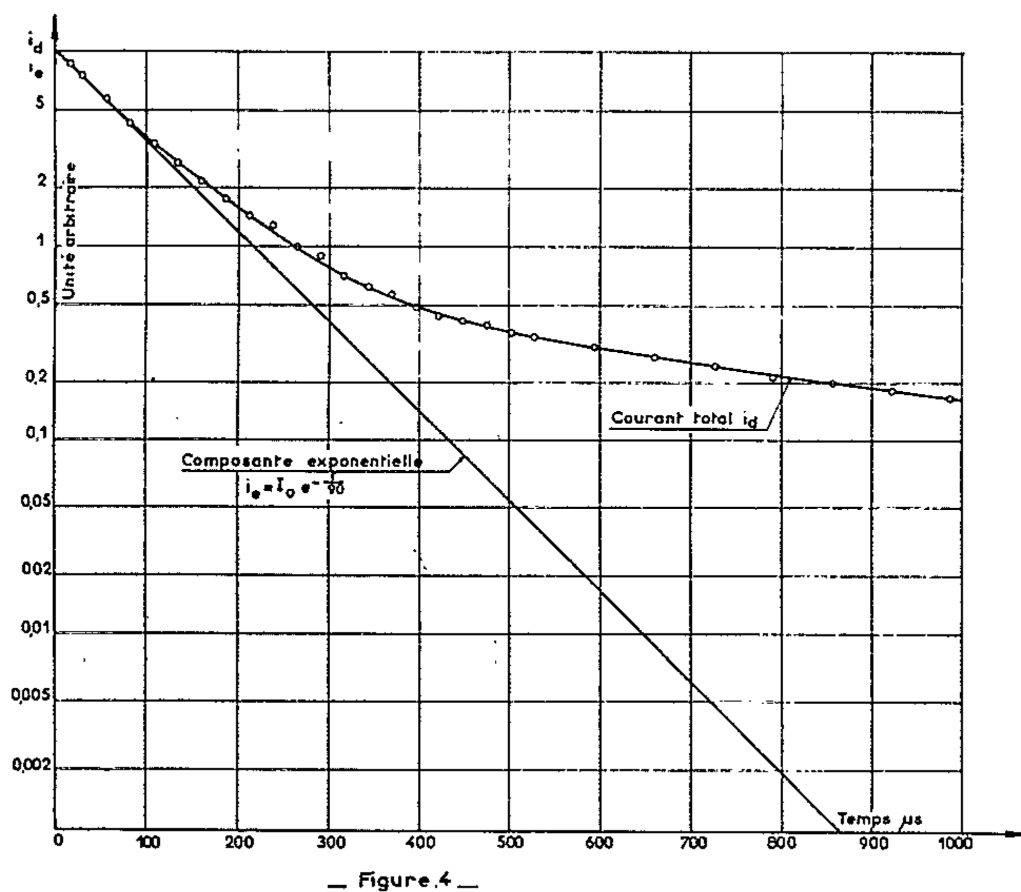
Fig. 2. — Dispositif expérimental d'étude du courant résiduel aux temps très courts.

Fig. 3. — Enregistrement du courant de résorption.
Vitesse de balayage : 20 μs/cm.

Nous distinguerons deux périodes dans la courbe de variations du courant total i_d ainsi obtenu, telle qu'elle apparaît, par exemple, sur la figure 4 : pour les temps inférieurs à 100 μs environ, la variation exponentielle de la réponse à l'échelon se trouve mise en évidence en coordonnées semi-logarithmiques; un tracé plus précis en est donné sur la figure 5 et la constante de temps de 90 μs qu'on en déduit se trouve en bon accord avec celle donnée plus haut, si l'on tient compte de la capacité du câble coaxial de liaison. Au-delà de 100 μs, les valeurs expérimentales du courant i_d s'écartent sensiblement de l'exponentielle précédente i_e. Le courant d'absorption ou de résorption, qui est représenté par la différence $i = i_d - i_e$, a été reporté sur le diagramme logarithmique de la figure 6.

Indiscernable au-dessous de 100 µs, son intensité croît jusqu'aux environs de 250 µs, passe par un maximum très applati, puis décroît. Mais le résultat le plus important réside dans le fait qu'après 500 µs, cette décroissance devient linéaire et par conséquent s'exprime analytiquement par la relation $i = at^{-n}$. De plus, la mesure de la pente de cette droite donne $n = -0{,}93$, valeur qui s'accorde bien avec celles trouvées aux temps beaucoup plus longs comme, par exemple, la valeur déduite de la figure 1.

Il est donc possible d'affirmer que, dans le cas du chlorure de polyvinyle étudié, dont le courant d'absorption est parfaitement réversible, le domaine



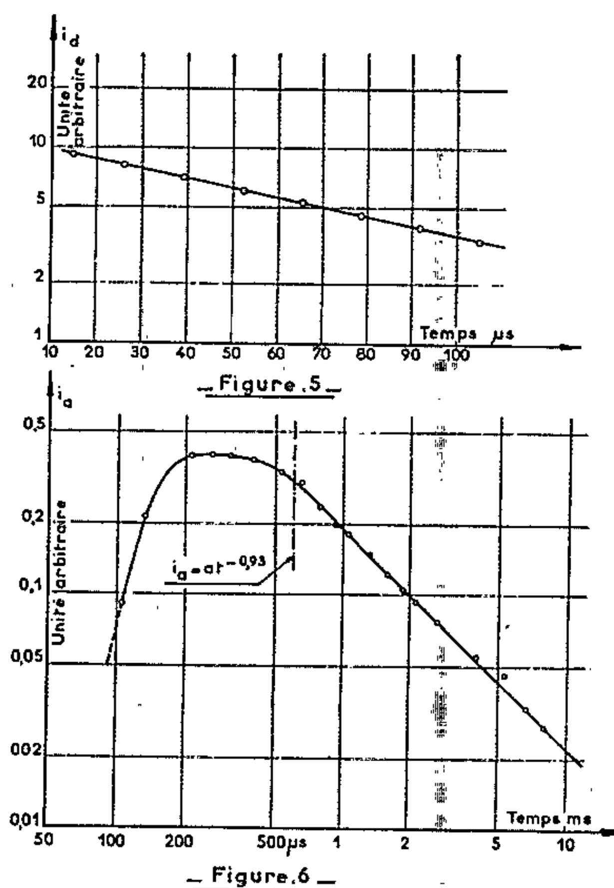


Fig. 4. — Courant total de décharge dans l'échantillon pendant la première milliseconde après l'application de la tension.
Fig. 5. — Variation exponentielle du courant dans l'échantillon pendant les 100 premières microsecondes après l'application de la tension.
Fig. 6. — Variation du courant d'absorption ou de résorption entre 100 µs et 10 ms.

d'application de l'expression $i = at^{-n}$ s'étend de 0,5 ms à 1 ou 2 h après l'application d'un échelon de tension au diélectrique, soit entre deux limites beaucoup plus éloignées qu'on ne le pensait *a priori*, puisque leur rapport est de l'ordre de 10^7.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) R. Lacoste, *Contribution à l'étude de la conductibilité des isolants solides* (*Thèse*, Toulouse, 1959).

(*Laboratoire de Génie électrique de l'Université de Toulouse, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue des Écoles, Toulouse.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Influence de la pression d'un gaz neutre sur la résistance d'un fil d'or.* Note (*) de M. **Grégoire Volovick**, transmise par M. René Thiry.

Dans le présent travail, nous avons étudié comment se comporte la résistance d'un fil d'or dans une atmosphère d'azote, en fonction de la pression variant de 130 à 1050 kg/cm^2 pour des températures de 0 à 35°C.

Le fil d'or de $1,8.10^{-4}$ cm^2 de section et de 10 cm de longueur était relié à deux bornes fixées sur des plaques de plexiglas placées à l'intérieur d'une bombe contenant de l'azote dont on pouvait faire varier la pression.

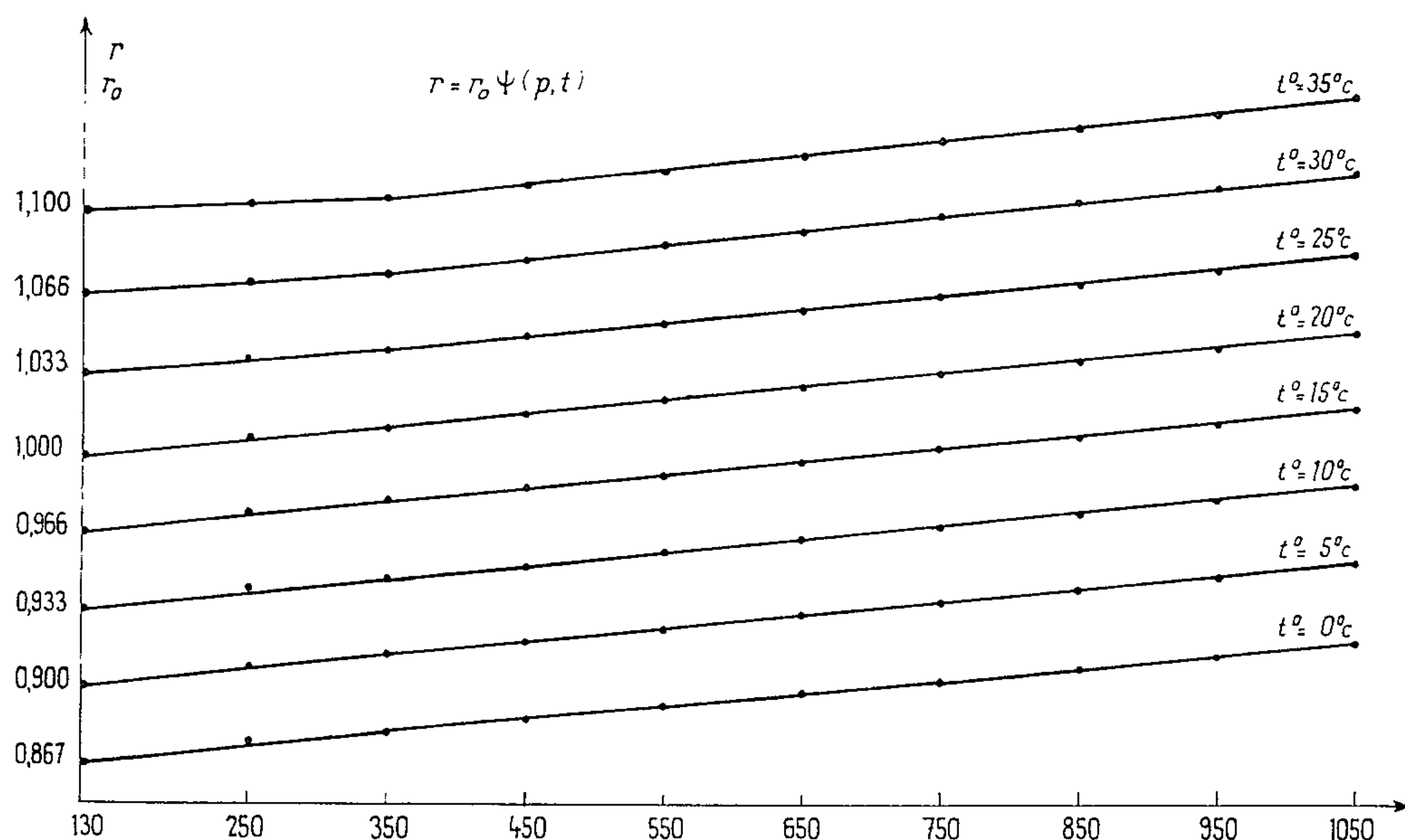
Les expériences ont été faites à température constante, d'abord à la température ambiante de 20°C puis à des températures allant de 0 à 35°C de 5 en 5°.

Les valeurs de la résistance r du fil d'or aux différentes pressions et températures ont été rapportées à la valeur r_0 correspondant à 130 kg/cm^2 de pression et 20°C de température.

Les résultats sont donnés par les tableaux et les courbes ci-dessous.

Des expériences analogues concernant un fil de nickel ont fait l'objet d'une Note antérieure ([1]) à laquelle on se reportera pour le détail de l'appareillage de mesure et pour la description des différentes précautions prises pour assurer une concordance parfaite des résultats de mesure pour des expériences répétées.

La comparaison des résultats relatifs à l'or avec ceux obtenus pour le nickel montre que, pour ce dernier métal, l'influence de la pression ne se



faisait sentir qu'à partir de 200 kg/cm² au lieu de 130 kg/cm² pour l'or et qu'elle augmentait moins que pour l'or lorsqu'on portait la pression jusqu'à 1050 kg/cm².

Remarque. — L'augmentation de 1° de température produit la même variation de la résistance r du fil d'or qu'une augmentation de $p = 100$ kg/cm² environ.

Variation de la résistance d'un fil d'or en fonction de la pression et de la température.

	P (kg/cm²).									
(°C).	130.	250.	350.	450.	550.	650.	750.	850.	950.	1050.
0	0,867	0,870	0,873	0,880	0,886	0,893	0,900	0,906	0,913	0,920
5	0,900	0,903	0,906	0,913	0,920	0,926	0,933	0,940	0,946	0,953
10	0,933	0,936	0,940	0,946	0,953	0,960	0,966	0,973	0,980	0,986
15	0,966	0,970	0,973	0,980	0,986	0,993	1,000	1,006	1,013	1,020
20	1,000	1,003	1,006	1,013	1,020	1,026	1,033	1,040	1,046	1,053
25	1,033	1,036	1,040	1,046	1,053	1,060	1,066	1,073	1,080	1,086
30	1,066	1,070	1,073	1,080	1,086	1,093	1,100	1,106	1,113	1,120
35	1,100	1,103	1,106	1,113	1,120	1,126	1,133	1,140	1,146	1,153

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1285.

(*) Séance du 26 février 1962.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Étude de la structure fine du verre.* Note (*) de MM. **Jerzy Zarzycki** et **René Mezard**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Depuis les premiers examens directs au microscope électronique de la structure fine du verre par Prebus et Michener ([1]), de nombreux travaux [([2]) à ([6])] tendent à prouver l'existence d'une microstructure granulaire, la dimension moyenne des « domaines » ainsi mis en évidence étant de l'ordre de 100 Å.

Étant donné que les échantillons utilisés dans certains de ces travaux étaient des films minces de verre obtenus par soufflage ou des fibres *étirées à l'air* sans précautions spéciales, des critiques sérieuses se sont élevées, mettant en doute la réalité de telles structures, la contamination de l'échantillon au contact de l'air pouvant conduire à la formation de nombreux artefacts.

Pour se mettre à l'abri de telles objections, il est nécessaire d'observer la structure des échantillons de verre qui n'ont jamais été mis en contact avec l'atmosphère. Dans le cas de l'étude de *fractures* de verre, cette méthode avait été utilisée par V. Vogel et K. Gerth (*loc. cit*), puis par J.-J. Trillat, M. Navez, C. Sella et H. Gervais ([7]). Mais il ne s'agissait dans ces recherches que de *répliques* effectuées sous vide au moment de la fracture et transportées ensuite dans le microscope électronique, et non d'un examen direct comme nous nous proposons de le faire.

Dans ce but, nous avons construit un dispositif spécial permettant *d'étirer des fibres ultrafines à l'intérieur même de la colonne du microscope* dans une atmosphère inerte (par exemple argon purifié), puis de les transférer directement sur la grille porte-échantillon. Les détails mécaniques de ce dispositif seront communiqués ultérieurement. Le microscope utilisé est un JEM 5 Y.

Nous avons observé, en particulier, des fibres ultrafines obtenues, dans une atmosphère d'argon, à partir d'un verre sodocalcique simple (72 % SiO_2, 12 % CaO, 16 % Na_2O). La figure 1 montre la structure granulaire nettement visible, les « domaines » ayant bien des dimensions voisines de 100 Å.

Le même échantillon mis en contact avec l'air (par ouverture de la colonne du microscope), puis examiné de nouveau, montre (*fig.* 2) que cette structure a évolué; le diamètre apparent des fibres a, d'autre part, légèrement augmenté.

Tout se passe comme si la fibre se recouvrait d'un voile estompant la structure initiale.

En mettant le même échantillon en contact avec une atmosphère saturée de vapeur d'eau, on peut encore accentuer ce phénomène (*fig.* 3). La fibre devient alors franchement opaque et son diamètre apparent augmente notablement.

Il s'agit là de toute évidence d'un effet d'hydrolyse superficielle avec formation d'un voile de gel de silice qui provoque un gonflement apparent de l'échantillon.

On voit bien sur cet exemple l'importance capitale des conditions de préparation des échantillons ultra-minces de verre éminemment réactifs, l'effet de contamination par l'atmosphère pouvant conduire à l'atténuation ou même à la disparition totale de la structure recherchée.

Une étude systématique de différentes structures vitreuses dans les conditions décrites ci-dessus est en cours.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) A. F. PREBUS et J. W. MICHENER, *Industrial and Engineering Chemistry*, 46, 1954, p. 147.
(2) W. VOGEL et K. GERTH, *Glastechn. Ber.*, 31, 1958, p. 15.
(3) M. WANATABE, NOAKE et AIRA, *J. Amer. Cer. Soc.*, 42, 1959, p. 593.
(4) I. WARSHAW, *J. Amer. Cer. Soc.*, 43, 1960, p. 4.
(5) M. NAVEZ et C. SELLA, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 529.
(6) M. NAVEZ et C. SELLA, *Proc. Eur. Reg. Conf. on Electron Microscopy*, Delft, 1, 1960, p. 507.
(7) J.-J. TRILLAT, M. NAVEZ, C. SELLA et H. GERVAIS, *Le Vide*, 93, 1961, p. 91.

(*Centre de Recherches de la Compagnie de Saint-Gobain, Paris, 52, boulevard de la Villette, Paris, 19e.*)

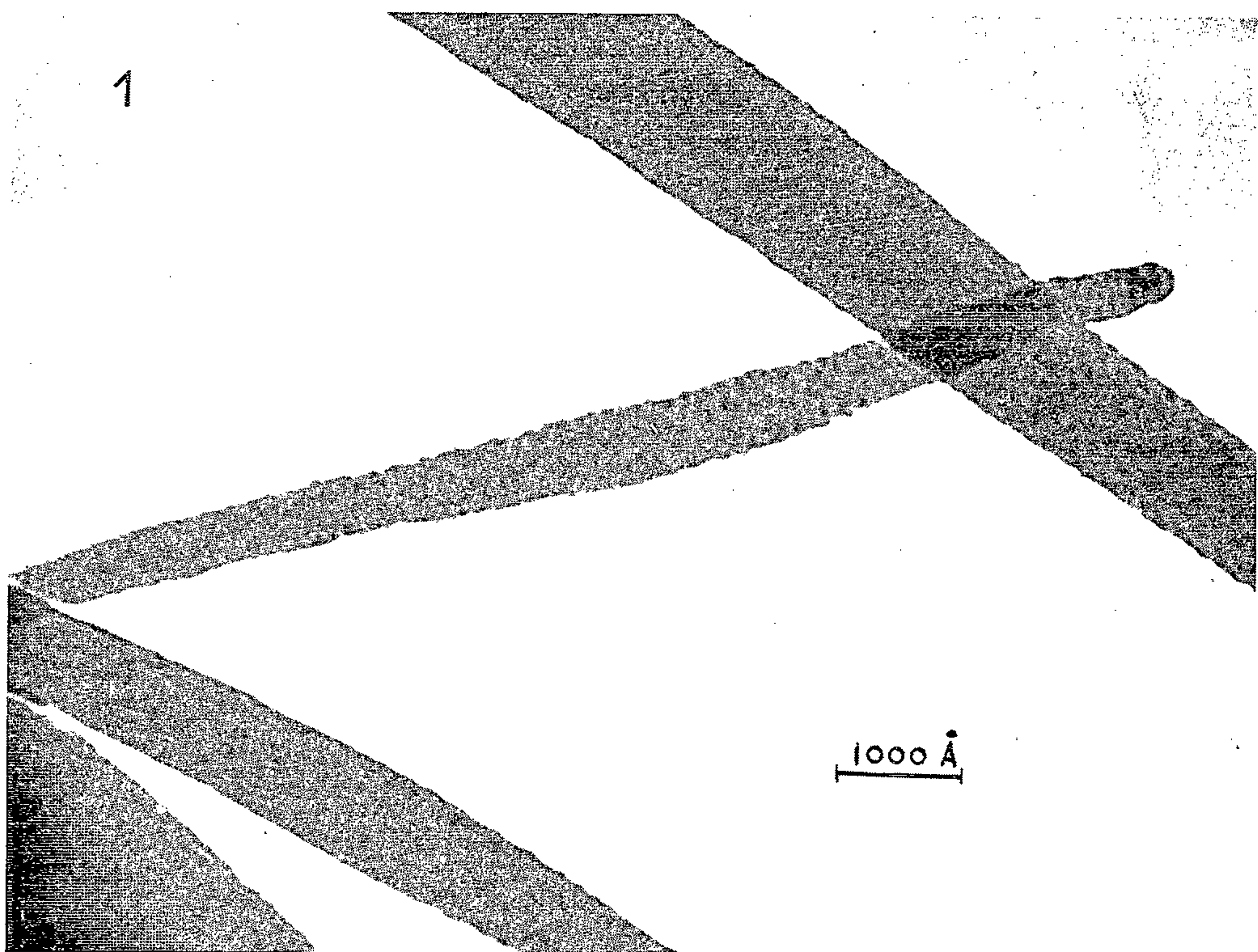


Fig. 1. — Fibres ultra-minces de verre sodo calcique étirées dans une atmosphère d'argon.

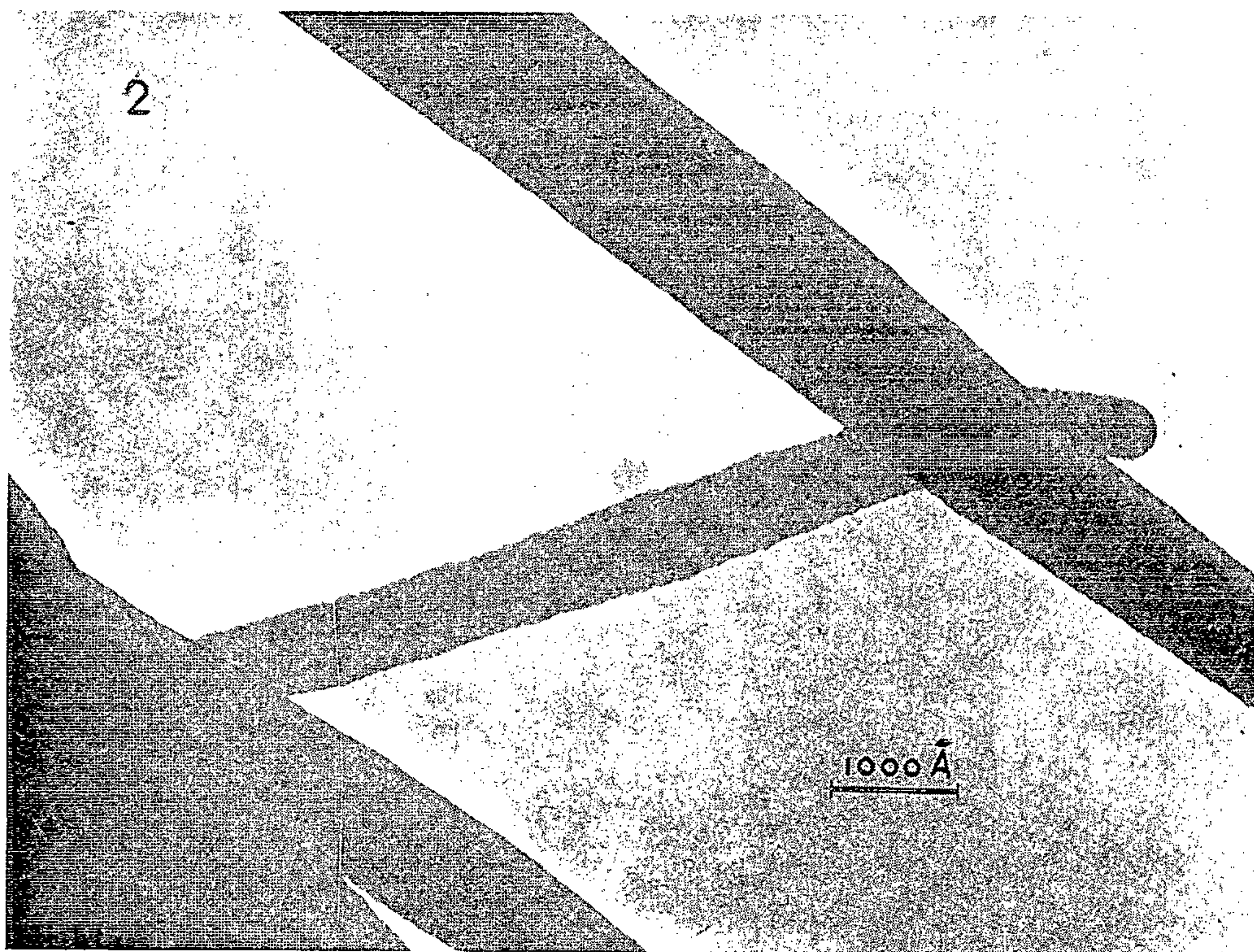


Fig. 2. — Le même échantillon après une exposition à l'air.

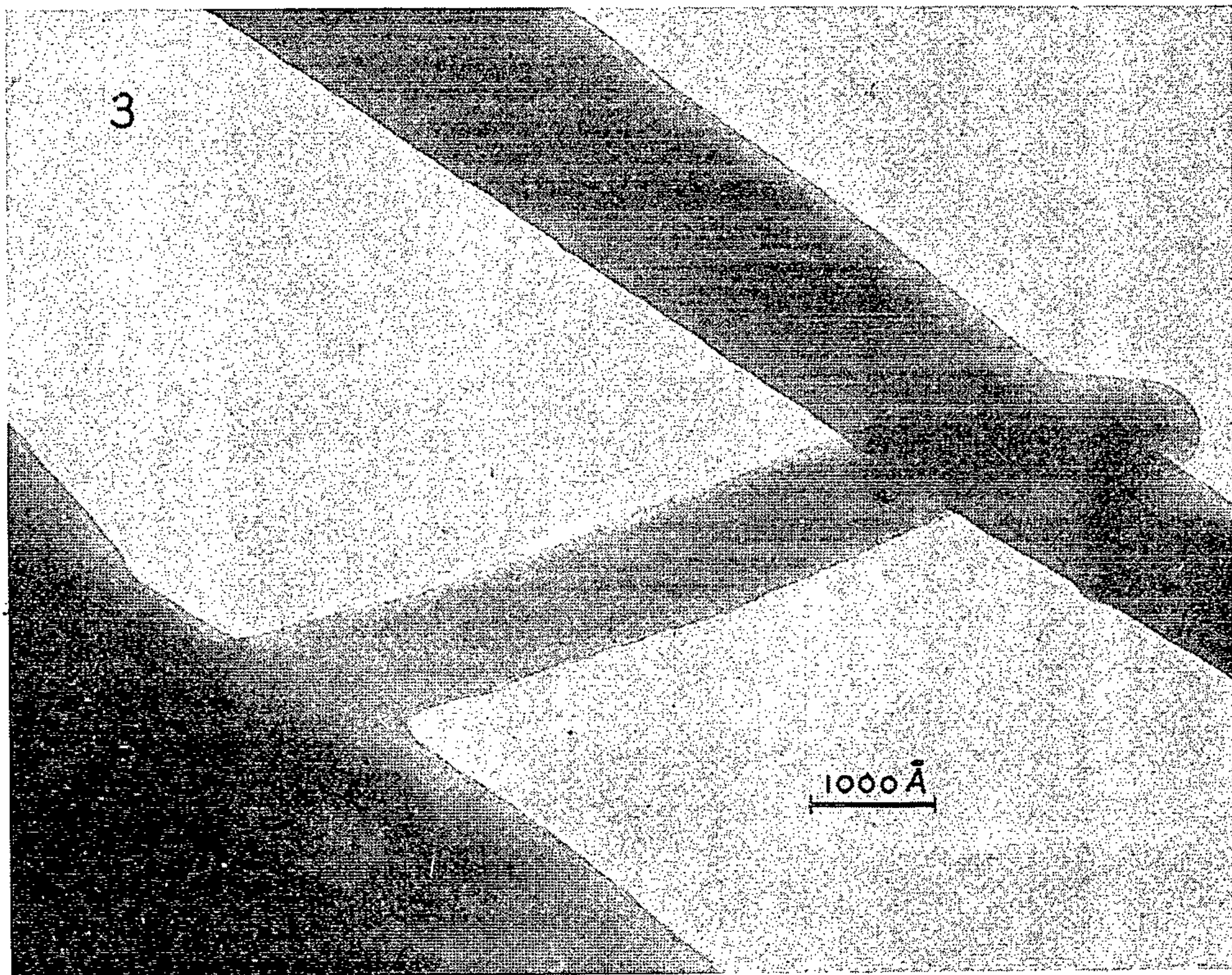


Fig. 3. — Le même échantillon après contact avec une atmosphère contenant de la vapeur d'eau.

TÉLÉVISION. — *Expériences* [1] *de télévision dans l'infrarouge (longueurs d'onde de* 3,5 *à* 4,1 μ). Note (*) de MM. **Georges-Albert Boutry**, **Raoul Genève**, **Jacques Cayzac** et **Jean Cornillault**, présentée par M. Louis Leprince-Ringuet.

L'appareil présenté est une caméra infrarouge à analyse mécanique. Elle fonctionne dans un domaine de longueurs d'onde voisin de 4 μ correspondant à la deuxième fenêtre atmosphérique (3,5 à 4,1 μ).

Les dispositifs de prise de vues à analyse mécanique utilisent des détecteurs de petite surface : ils sont munis d'un dispositif optique en mouvement qui déplace le champ élémentaire vu par le détecteur de façon qu'il parcoure le champ total de l'appareil en un temps qui définit la période d'analyse d'image. La possibilité d'utiliser des détecteurs unicellulaires permet de travailler dans l'infrarouge moyen et même lointain avec une sensibilité excellente. La difficulté, en raison du déplacement obligatoire de pièces mécaniques, est d'obtenir une cadence d'analyse et un pouvoir de résolution suffisamment élevés.

Dans la caméra présentée (*fig.* 1), ce problème est résolu de la façon suivante : les seuls déplacements mis en jeu sont des mouvements de rotation autour d'un axe unique, ce qui permet des vitesses d'analyse élevées; on utilise d'autre part un détecteur à très faible constante de temps (inférieure à 1 μs). Le détecteur est placé au foyer d'un objectif catoptrique de concentration composé d'un miroir plan parabolique et d'un miroir. L'analyse des images se fait à l'aide d'un diasporamètre : devant la pupille d'entrée de l'objectif, deux prismes identiques tournent dans le même sens, à des vitesses légèrement différentes, autour d'un axe commun perpendiculaire à leur plan bissecteur; l'axe optique du système balaie ainsi le champ en décrivant une spirale.

Dans l'appareil présenté (*fig.* 2), le diamètre de la pupille d'entrée est de 12 cm. Le champ analysé est d'environ 32°. Les vitesses de rotation des prismes sont respectivement de 100 et 101 t/s, ce qui permet d'obtenir deux images par seconde, chaque image comprenant 100 lignes. Ces performances pourraient être d'ailleurs facilement améliorées dans un appareil qui aurait quitté le stade expérimental. Le détecteur utilisé est une cellule photovoltaïque à l'antimoniure d'indium fonctionnant à la température de 77°K. La puissance minimale détectable correspond à un flux incident sur la cellule de 12.10^{-10}W. On peut prévoir que dans le domaine spectral centré autour d'une longueur d'onde de 4 μ le rayonnement thermique propre d'un corps solide dont la température diffère de quelques degrés de la température ordinaire suffira à permettre de distinguer son image avec un contraste suffisant. Les pouvoirs émissifs paraissant très peu

variables dans cette région, on discerne essentiellement sur l'image examinée des différences de température. L'expérience montre effectivement que sur un fond à 20°C il est possible de détecter des différences de température de l'ordre du degré.

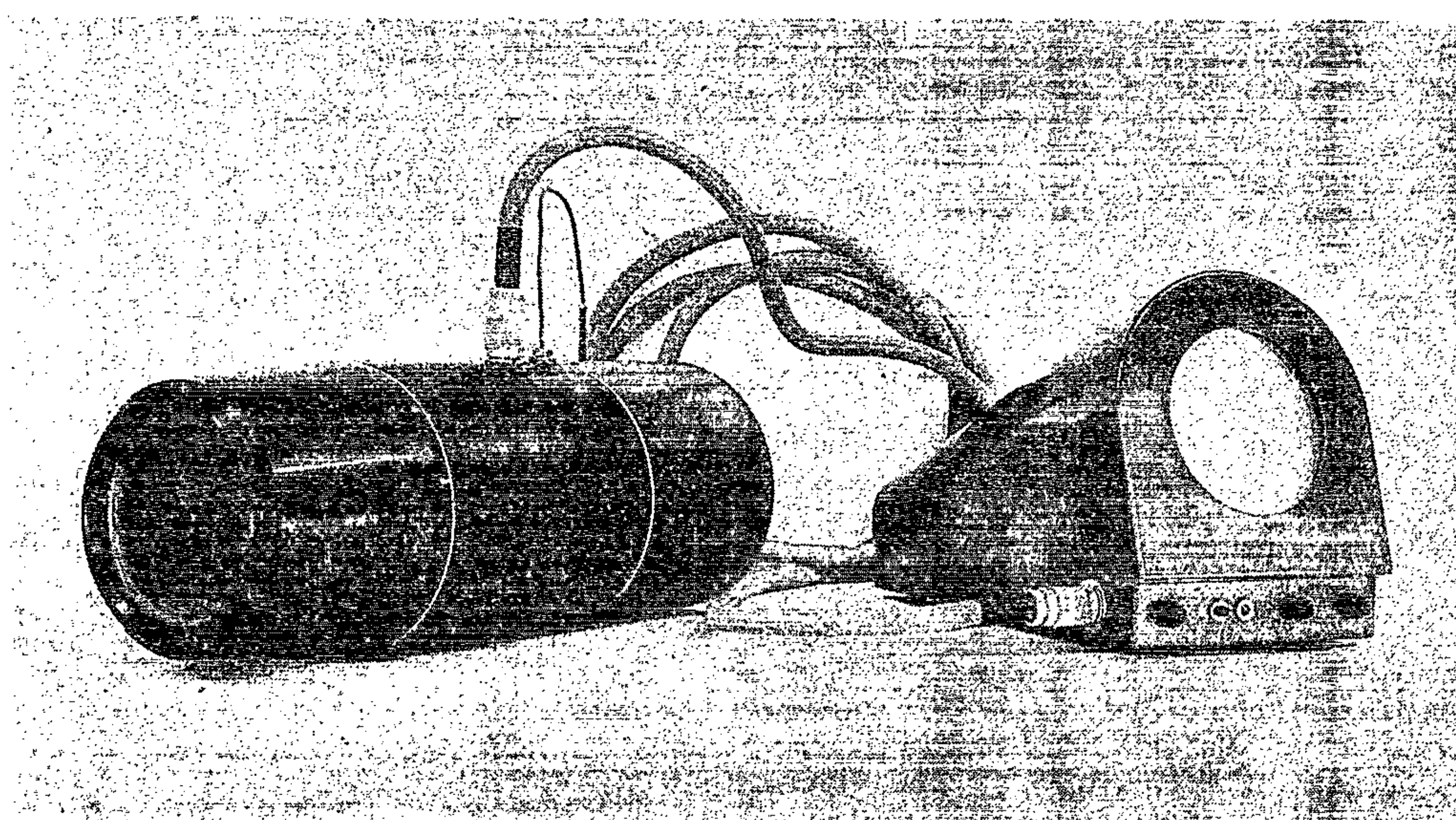


Fig. 1.

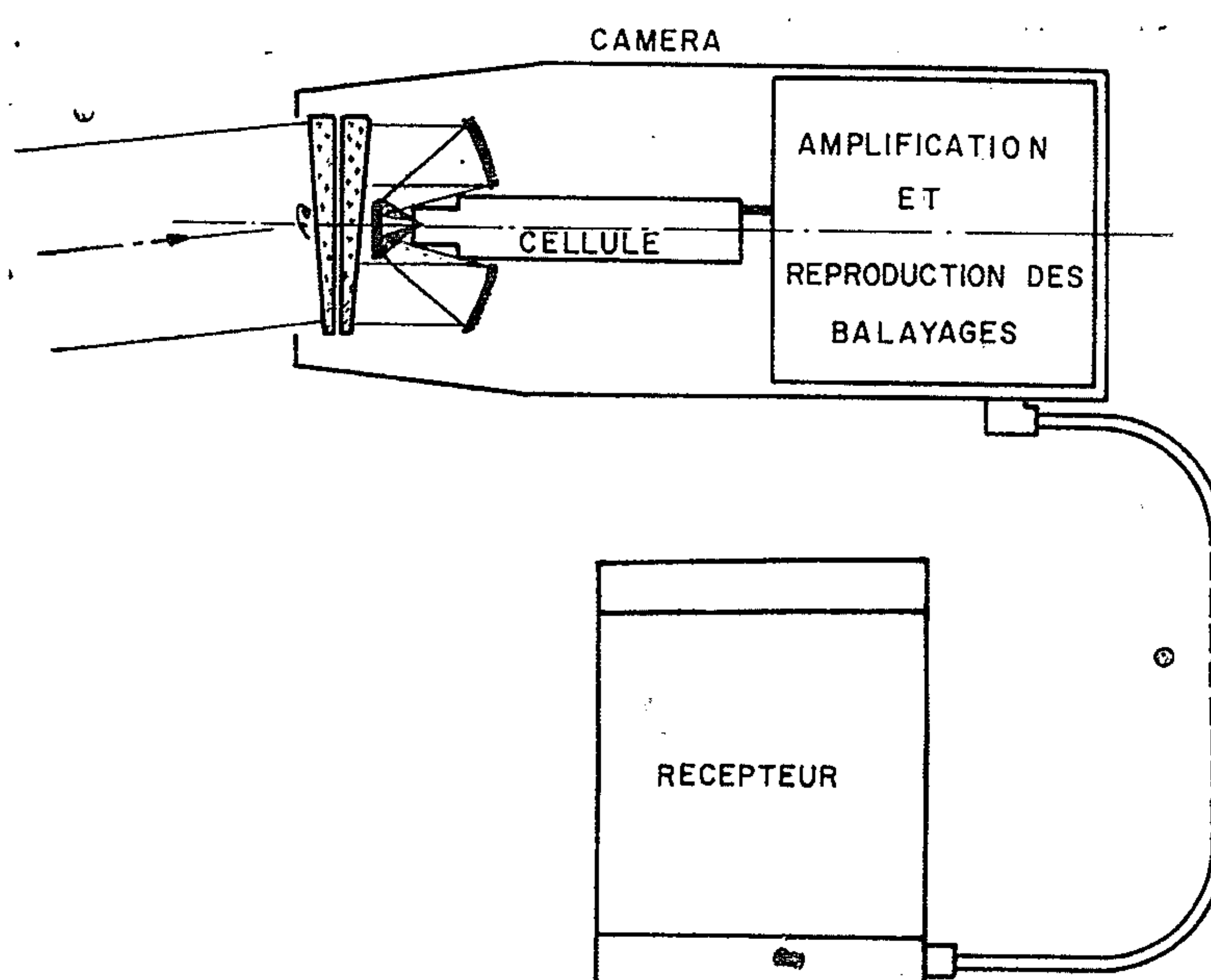


Fig. 2. — Diasporamètre.

Les signaux électriques issus de la caméra sont transmis à un récepteur qui forme l'image sur un tube cathodique présentant une rémanence suffisante. Pour les besoins de la démonstration, cette image est reprise par une caméra de télévision de type courant et distribuée sur plusieurs récepteurs.

Deux expériences sont présentées. Dans la première, un récipient empli d'eau froide apparaît plus sombre que le fond uni devant lequel il est placé. On ajoute de la soude caustique : l'eau s'échauffe et le récipient apparaît plus brillant que le fond. Dans la seconde expérience, un homme entre dans le champ exploré et l'on examine l'image qu'il fournit par son propre rayonnement. Les parties recouvertes de son corps apparaissent plus ou moins sombres selon la nature et l'épaisseur des vêtements. On distingue nettement ses lunettes, son col et sa cravate qui se trouvent thermiquement plus ou moins isolés de son corps.

(*) Séance du 19 février 1962.
(1) Expériences faites devant l'Académie le 12 février 1962.

OPTIQUE. — *Propriétés optiques de l'étain en couches minces entre 0,9 et 11 μ. Analyse des résultats.* Note (*) de M. **Robert Burtin**, présentée par M. Jean Lecomte.

Examinons le tableau des valeurs de l'indice complexe $n - ik$ de l'étain, donné dans une Note précédente ([1]). Lorsque la longueur d'onde λ augmente, on peut distinguer deux régions :

— Pour $\lambda < 2\ \mu$, le produit nk passe par un maximum, ce qui indique la présence d'une bande d'absorption photoélectrique.

— Pour $\lambda > 2\ \mu$, n et k augmentent rapidement : d'après ce que nous savons des propriétés optiques des métaux, nous pouvons essayer de représenter $k^2 - n^2$ et $2\,nk$ par les formules des « électrons libres ». Disons tout de suite que cette représentation est satisfaisante. Mais voyons ce qui peut l'altérer :

a. Anisotropie des couches. — Nos couches étant bien orientées, et l'étain très anisotrope, l'indice complexe n'est pas le même dans une direction normale à la couche et dans le plan de celle-ci. Il faudrait utiliser, par exemple, les formules données par Schopper ([2]). On constate, en fait, que la correction est négligeable lorsque $n^2 + k^2 \geqq 50$; on a mesuré simplement l'indice complexe dans une direction parallèle au plan de la couche.

b. Effet de peau anormal. — Nous prenons le carré de l'impédance complexe donnée par Dingle ([3]), formule (5.3), et nous séparons parties réelle et imaginaire :

$$(1)\quad k^2-n^2=\left(\frac{1}{\lambda_0}\right)^2\frac{1}{1+x^2}\left[1-\frac{3}{8\sqrt{2}}\left(\frac{v}{c}\right)(1-p)\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)\frac{x}{(1+x^2)^{\frac{3}{2}}}\;\frac{1+2\alpha-x^2+2\sqrt{\alpha^2+x^2}}{\sqrt{\alpha+\sqrt{\alpha^2+x^2}}}\right]-\mathfrak{P},$$

$$(2)\quad 2nk=\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^2\frac{x}{1+x^2}\left[1+\frac{3}{8\sqrt{2}}\left(\frac{v}{c}\right)(1-p)\left(\frac{\lambda_\tau}{\lambda_0}\right)\frac{(1-x^2)\alpha-2x^2+(1-x^2)\sqrt{\alpha^2+x^2}}{(1+x^2)^{\frac{3}{2}}\sqrt{\alpha+\sqrt{\alpha^2+x^2}}}\right],$$

où $\lambda_\tau = 2\pi c\tau$ (τ est le temps de relaxation), $\lambda_0^2 = \pi mc^2/N^* e^2$ (N^* est le « nombre effectif » d'électrons libres), v est la vitesse de Fermi, p la proportion d'électrons réfléchis spéculairement par la surface, enfin $\mathfrak{P}$ un coefficient qui comprend le courant de déplacement, la polarisation atomique et l'effet des autres bandes d'absorption. On a posé :

$$x=\frac{\lambda}{\lambda_\tau}\qquad\text{et}\qquad \alpha=1-\mathfrak{P}(1+x^2)\left(\frac{\lambda_0}{\lambda}\right)^2.$$

c. Effet de peau anormal en incidence oblique. — Nos mesures de réflexion sont faites à des incidences φ très fortes, comprises entre 72° et 85° 30'. L'impédance complexe mesurée n'est pas celle qu'on aurait en incidence normale. La formule (5.16) de Collins ([4]) donne la correction à faire. On trouve qu'il suffit de diminuer $\mathfrak{P}$ de la quantité $4\sin^2\varphi/(1+p)$.

d. Proximité des bandes d'absorption. — On sait que l'absorption photoélectrique interne est la somme des effets d'oscillateurs liés, chacun de ces oscillateurs définissant un indice complexe tel que

$$k^2 - n^2 = \frac{A}{b} \frac{x^2 - 1}{(1 - x^2)^2 + b^2 x^2}, \tag{3}$$

$$2nk = \frac{Ax}{(1 - x^2)^2 + b^2 x^2}, \tag{4}$$

A et b sont des paramètres, $x = \lambda_M/\lambda$ (λ_M est la longueur d'onde pour laquelle $2\,nk/\lambda$ présente un maximum). Il faut retrancher ces quantités des valeurs de $k^2 - n^2$ et $2\,nk$ trouvées expérimentalement.

e. Collisions électron-électron. — Ces collisions diminuent le temps de relaxation, donc λ_τ. En général, on prévoit un effet très faible. Une seule théorie (5) prévoit la variation suivante :

$$\left(\frac{1}{\lambda_\tau}\right)_{\text{observé}} = \frac{1}{\lambda_\tau} + \frac{1}{\lambda_{ee}} \left(\frac{hc}{2\pi kT}\right)^2 \frac{1}{\lambda^2}, \tag{5}$$

observable dans l'infrarouge si λ_{ee} est assez petit.

Il s'agit maintenant d'estimer les divers paramètres rencontrés. Dans une première approximation, nous traçons, comme le recommande Motulevitch ([6]), $2nk/\lambda\,(k^2 - n^2)$ en fonction de λ^{-2}. On obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine représente une valeur approchée de λ_τ^{-1}. D'après (5) nous pourrions déduire λ_{ee} de la pente de cette droite. Il faut s'en garder : nous aurions dû prendre comme ordonnée non pas $2nk/\lambda\,(k^2 - n^2)$ mais $2\,nk/\lambda\,(k^2 - n^2 + \mathfrak{P})$, où $\mathfrak{P}$ est certainement grand (proximité de la bande du proche infrarouge); nous négligeons un terme de la forme $\mathfrak{P}[1 + (\lambda/\lambda_\tau)^2]/\lambda^2$, difficile à distinguer d'un terme en λ^{-2}.

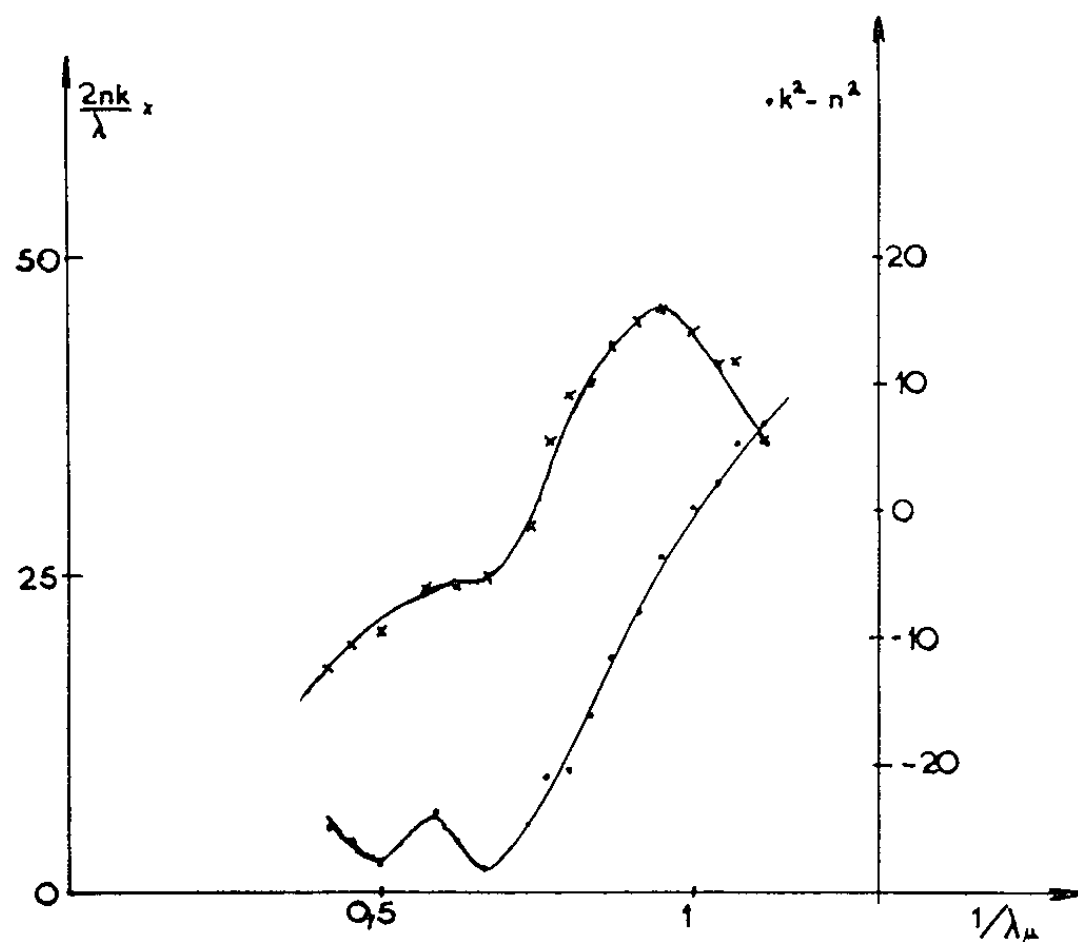


Fig. 1. — Le proche infrarouge sans l'effet des électrons libres.

Nous traçons ensuite $k^2 - n^2$ en fonction de $[1 + (\lambda/\lambda_\tau)^2]/\lambda^2$, qui donne une valeur approchée de λ_0. Dans une deuxième approximation, nous tenons compte de l'effet de peau par les formules (1) et (2). Ensuite, à l'aide de ces mêmes formules, nous calculons les quantités $k^2 - n^2$ et $2nk$ relatives aux seuls électrons libres, et les retranchons des quantités expérimentales correspondantes. Nous avons représenté sur la figure 1 ces différences en fonction de λ^{-1}. Il apparaît deux bandes. La plus importante se trouve centrée sur 1,05 μ; elle est certainement due à un effet photoélectrique interne.

Nous représentons cette première bande par les formules (3) et (4), d'où la valeur de $\mathfrak{P}$. On en déduit, par le processus suivi précédemment, les valeurs de λ_τ, λ_0 et même λ_{ee}, car la bande plus faible observée peut être attribuée aux collisions entre électrons. Il faudrait alors expliquer par des erreurs de mesure, l'anomalie de $k^2 - n^2$ vers 1,7 μ (*fig.* 1).

On trouve finalement $\lambda_\tau = 9{,}0\ \mu \pm 0{,}2$, $\lambda_0^{-2} = 43 \pm 1\ \mu^{-2}$, ce qui donne un nombre effectif de 1,29 et une résistivité de 15,6 μΩ cm. Nous avons mesuré la résistivité de nos couches. Compte tenu de leur orientation et de l'effet de peau, nous trouvons une résistivité de 12,2 μΩ cm ± 0,2 au lieu de 11,5 pour l'étain massif, soit une différence de 6 %.

D'autre part, en faisant intervenir les propriétés de la surface de Fermi, on a

$$\sigma_{el} = \frac{e^2}{6\pi^2}\int \tau v \, dS, \qquad \sigma_{opt} = \frac{e^2}{6\pi^2}\,\frac{\left|\int v \, dS\right|^2}{\int \frac{v}{\tau}\, dS},$$

et, par conséquent, le rapport des conductivités optique et électrique nous permet d'écrire

$$\langle\tau\rangle\left\langle\frac{1}{\tau}\right\rangle = \frac{\int v\tau \, dS}{\int v \, dS}\,\frac{\int \frac{v}{\tau}\, dS}{\int v \, dS} \approx 1{,}3,$$

en prenant les définitions de Rayne ([7]). Cette valeur de l'anisotropie du temps de relaxation semble raisonnable.

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) R. Burtin, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1593.
(2) H. Schopper, *Z. Phys.*, 132, 1952, p. 146.
(3) R. B. Dingle, *Physica*, 19, 1953, p. 729.
(4) J. G. Collins, *Appl. Sc. Res.*, B, 7, 1957.
(5) R. N. Gurji, *Thèse*, Acad. Sc. Ukraine, 1957.
(6) G. P. Motulevitch et A. A. Shubin, *Opt. Spekt.*, 2, 1957, p. 633.
(7) J. A. Rayne, *Phys. Rev.*, 121, n° 2, 1961, p. 460.

(*Institut d'Optique théorique et appliquée, Paris.*)

OPTIQUE ULTRAHERTZIENNE. — *Propriétés diélectriques de quelques matières plastiques en ondes millimétriques.* Note (*) de M. **Renaud Papoular**, présentée par M. Francis Perrin.

L'Indice de réfraction et l'angle de pertes du téflon, du polystyrol, du plexiglass et du lucoflex dans les bandes de 2 et 4 mm sont obtenus par une extension de la méthode de von Hippel.

1. La nécessité de construire des bancs d'optique millimétrique pour le diagnostic des plasmas nous a conduits à étudier, à la température ambiante, les propriétés diélectriques de quelques matières plastiques d'usage courant et faciles à usiner. Au cours de cette recherche, nous avons considéré diverses méthodes de mesure. Celle qui est exposée ci-dessous paraît bien adaptée à cette région du spectre et à des diélectriques à faibles pertes généralement obtenus sous forme de plaques.

2. *Méthode de mesure.* — Dans la bande millimétrique, la section droite des guides d'onde généralement utilisés en hyperfréquences devient très petite. L'atténuation s'en trouve accrue et, de plus, on peut difficilement introduire et ajuster dans le guide un échantillon du matériau à étudier. Il est donc préférable d'utiliser la propagation en espace libre. Un certain nombre de méthodes usuelles en optique ont été écartées ici du fait que les pertes de transmission des échantillons considérés ne sont ni très élevées ni négligeables. Finalement, notre choix s'est porté sur une méthode analogue dans son principe, à celle de von Hippel (classique en hyperfréquences) mais qui met en œuvre les techniques de l'interférométrie optique.

L'appareillage nécessaire se compose d'un interféromètre *de Michelson* équipé de miroirs plans métalliques (cuivre ou duralumin) de dimensions 150×150 mm² environ. La *séparatrice* est constituée par deux lames de plexiglass d'environ 2 mm d'épaisseur et dont la distance est ajustée suivant la longueur d'onde de travail ($\sim \lambda/4$). La *source* est un *klystron* ou un *carcinotron*. Le *collimateur* et le *condenseur* se composent d'un cornet et d'une lentille ou d'un miroir parabolique. Le *détecteur* est un cristal semi-conducteur du commerce ([1]). On commence par noter une position du miroir mobile pour laquelle le signal détecté est minimum; ce minimum doit être pratiquement nul. On place ensuite la plaque étudiée tout contre le miroir plan fixe; on note la nouvelle position du miroir mobile correspondant à un minimum (qui n'est plus nul) ainsi que les positions symétriques de celle-ci et pour lesquelles la puissance détectée est double du minimum. Le dépouillement de ces mesures se fait à l'aide de formules ou graphiques classiques ([2]). La longueur d'onde de travail est déterminée à l'aide du Michelson lui-même, en l'absence d'échantillon.

3. *Précision des mesures.* — On admet que, dans l'interféromètre, les *ondes sont planes* (mais pas nécessairement homogènes). *L'erreur de déter-*

mination de l'ordre d'interférence est évitée grâce à l'emploi d'échantillons d'épaisseurs différentes. L'erreur totale sur l'indice de réfraction μ dépend surtout, alors, de l'erreur de mesure de la longueur d'onde λ et de l'épaisseur d de l'échantillon. Pour réduire la première, nous avons pris la moyenne de plusieurs intervalles entre minimums successifs et nous nous sommes assurés de la constance de ces minimums tout au long des mesures. Pour réduire la seconde erreur, nous avons pris la moyenne des épaisseurs mesurées avec un comparateur se déplaçant de centimètre en centimètre sur la surface utile de chaque plaque. Dans ces conditions, nous estimons que $\Delta\lambda/\lambda$ et $\Delta d/d$ sont inférieurs à 5.10^{-3} dans la plupart des cas. L'erreur résultante sur μ dépend également de d/λ mais varie en sens inverse de ce rapport; dans nos mesures, elle est estimée à 1 % environ.

En ce qui concerne l'angle de pertes, δ, l'erreur est beaucoup plus grande car elle dépend de la loi du détecteur ainsi que de la distance des points « à double puissance ». Comme l'erreur absolue sur la position de ces points est à peu près invariable, l'erreur sur δ est d'autant plus grande que ces points sont plus rapprochés et, par conséquent, le diélectrique moins dissipatif ou moins épais. Pour déterminer δ nous n'avons donc considéré que des plaques d'épaisseur supérieure à 5 mm. Malgré cela la dispersion des résultats est telle que nous nous contentons de signaler les valeurs maximales et minimales de δ.

4. ***Résultats*** :

$\lambda = 2,16$ mm.

Matière.	$d^{mm}_{nominal}$.	μ_{moyen}.	$\Delta\mu_{max}$.	$\delta.10^3$.
Téflon	2-5-15	1,440	0,015	< 2
Polystyrol	29-32	1,590	0,010	2-4
Plexiglass	4-5-10-15-20	1,615	0,010	7,5-11
Lucoflex	1-4-5-10-15-20	1,710	0,020	11-12

$\lambda = 4,28$ mm.

Matière.	$d^{mm}_{nominal}$.	μ_{moyen}.	$\Delta\mu_{max}$.	$\delta.10^3$.
Téflon	2-4-5-5-15	1,450	0,020	< 2
Polystyrol	29	1,59	–	0,9
Plexiglass	2-4-5-10-15-20	1,620	0,030	9-13
Lucoflex	1-5-10-15-20	1,655	0,025	7,5-11

Aux erreurs de mesure près, ces résultats ne diffèrent pas de ceux obtenus dans le même laboratoire, par Rostas pour la bande des 8 mm (3) (à l'exception du lucoflex dont l'indice croît notablement avec la fréquence).

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) Nous sommes redevables à M. Dagai d'une partie du matériel 2 mm utilisé ici.

(2) C. G. MONTGOMERY et al., *Technique of microwave measurements*, Mc Graw Hill, 1947, p. 625 et suiv., en faisant $p = 0$.

(3) F. ROSTAS, Rapport Interne n° 129 (septembre 1961).

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Migration des protons sous l'action d'un champ électrique dans un verre de silice à l'aluminium.* Note (*) de Mme **Monique Priqueler**, présentée par M. Jean Wyart.

Nous savons que tous les verres de silice, préparés au chalumeau oxhydrique, à partir de quartz ou de tétrachlorure de silicium, présentent une bande d'absorption plus ou moins importante à 2,72 μ, due à la présence de radicaux OH ([1]), ([2]). La concentration en radicaux OH de ces verres peut être déterminée aisément par des mesures optiques : le pourcentage en poids d'oxydriles est égal au 1/10e de la densité optique à 2,72 μ, pour une épaisseur d'un millimètre ([3]), ([4]).

Nous connaissons, d'autre part, le rôle important joué par l'aluminium, en tant qu'impureté dans la silice. L'aluminium, impureté très fréquente du quartz naturel, se retrouve toujours dans les verres de silice obtenus par fusion de quartz. Il est responsable de la coloration brun violet que le quartz et certaines silices vitreuses présentent après irradiation X ou γ. On a admis que les centres absorbants dans la région visible étaient constitués par un aluminium substitutionnel associé à une impureté monovalente interstitielle telle que Li, Na ou H ([5]), ([6]).

Nos essais ont porté sur deux types de verres de silice :

1. des silices vitreuses préparées au chalumeau à partir de tétrachlorure de silicium pur; ces verres contiennent environ 10^{20} oxydriles/cm^3;

2. des silices vitreuses préparées dans les mêmes conditions, mais dans lesquelles on introduit l'impureté aluminium en ajoutant, dans la flamme, une quantité donnée de vapeurs de $AlCl_3$ aux vapeurs de $SiCl_4$. Pour les verres que nous avons utilisés, la concentration en aluminium était du même ordre de grandeur que celle en radicaux OH (10^{19} à 10^{20} Al/cm^3).

Les silices 1 ne se colorent pas sous l'action des rayons X. La présence de radicaux OH se manifeste par une intense bande d'absorption à 2,72 μ (densité optique d'environ 2 par millimètre) et une bande plus faible à 2,2 μ. Après un traitement sous champ électrique à haute température (1 500 V/cm; 1 050°C) même pendant des temps très longs (jusqu'à 300 h), nous n'avons constaté aucun changement dans la distribution des radicaux OH : celle-ci reste uniforme dans tout l'échantillon et sensiblement identique à celle existant avant traitement.

Les silices 2 se colorent en brun violet sous l'action des rayons X; l'intensité de la coloration dépend de la concentration en aluminium et probablement aussi de sa position et de son état dans le réseau SiO_2. Les radicaux OH se manifestent toujours par une forte absorption à 2,72 μ et une bande plus faible à 2,2 μ, avec des densités optiques sensiblement les mêmes que pour les silices 1.

Le comportement des silices 2 sous l'action du champ électrique à haute température est, par contre, très différent de celui des silices 1. Après un traitement de 200 h à 1 050°C, sous un champ électrique de 1 500 V/cm, nous avons constaté que :

a. L'intensité de l'absorption à 2,72 μ était fortement réduite dans la partie anodique des échantillons : la densité optique est environ dix fois plus petite. Dans la partie cathodique, la hauteur du pic à 2,72 μ est restée sensiblement la même. Dans la région intermédiaire, la densité optique à 2,72 μ croît régulièrement de l'anode vers la cathode (*fig.* 1).

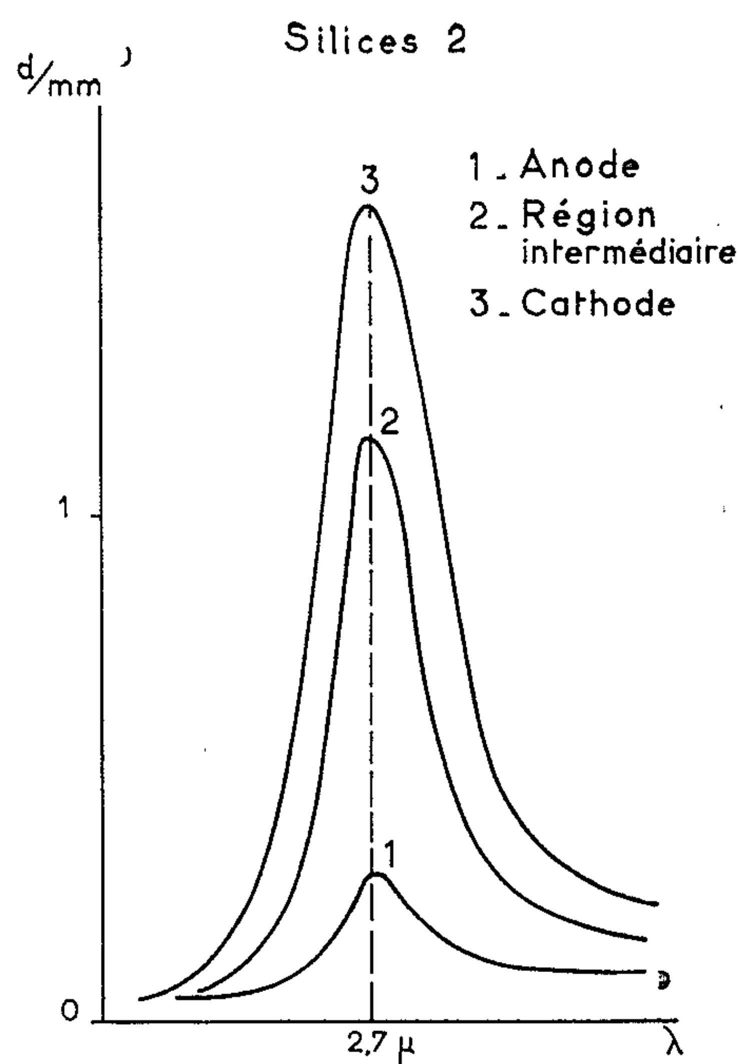


Fig. 1.

b. La coloration produite par irradiation X, qui était pratiquement uniforme dans tout l'échantillon, avant traitement, se présente maintenant de la façon suivante : une coloration violet pâle dans la région anodique, une coloration sensiblement inchangée dans la région cathodique, une coloration brun violet dans la zone intermédiaire. La position occupée dans l'échantillon par cette zone se déplace au cours du traitement de l'anode vers la cathode et pour un traitement suffisamment long (environ 400 h), elle peut atteindre la cathode et disparaître.

Sur la figure 2, nous avons représenté les courbes d'absorption dans l'ultraviolet et le visible, après irradiation X, de trois sections coupées dans un échantillon traité, perpendiculairement à la direction du champ électrique. Ces courbes montrent un accroissement très net de l'absorption à 5 000 et 2 100 Å après traitement, pour la région intermédiaire.

Ces expériences nous permettent de penser que :

1° les protons diffusent plus facilement dans la silice contenant Al_2O_3 que dans la silice pure;

2° la répartition de l'aluminium dans une position et un état donnés se trouve modifiée lors du passage du courant électrique à travers l'échantillon;

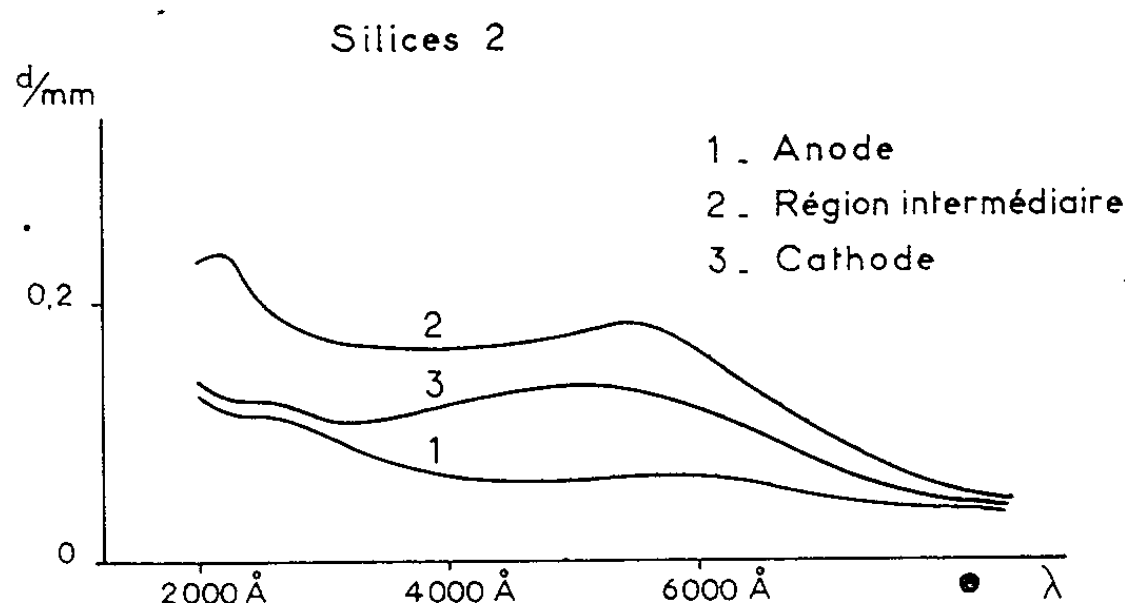


Fig. 2.

3° la concentration en lacunes d'oxygène dans la silice vitreuse augmente lorsqu'on introduit de l'aluminium dans la silice et la répartition de ces lacunes est modifiée par le passage du courant électrique à travers l'échantillon [si nous acceptons l'hypothèse de Mitchell et Paige (5) sur la nature des centres absorbants à 2 100 Å].

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) A. J. HARRISON, *Amer. Cer. Soc.*, 30, 1947, p. 362.

(2) V. GARINO-CANINA, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 705.

(3) A. J. MOULSON et J. P. ROBERTS, *Trans. British Cer. Soc.*, 59, 1960, p. 388; *Trans. Faraday Soc.*, 57, n° 463, 1961, p. 1208.

(4) G. HETHERINGTON et K. H. JACK, Communication présentée au *Colloque international*, Paris, 7 septembre 1961, et qui sera publiée dans le *Bulletin de la Société française de Céramique.*

(5) E. W. J. MITCHELL et E. G. PAIGE, *Phil. Mag.*, 1, n° 12, 1956, p. 1085-1115.

(6) O'BRIEN et PRICE, *Rep. Conf. Crystalline Solids*, Bristol, 1954.

(Centre de Recherches de la Compagnie Saint-Gobain, Paris.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude de la réaction de production du noyau de béryllium 8 par collision de deux noyaux de lithium 6.* Note (*) de Mlle **Mireille Coste** et M. **Luis Marquez**, présentée par M. Francis Perrin.

On montre que la réaction ^{6}Li (^{6}Li, α) ^{8}Be laisse de préférence ^{8}Be dans son état excité de 20 MeV. Ce résultat est en accord avec l'idée de Temmer suivant laquelle ce noyau dans cet état excité peut être représenté par la configuration ^{6}Li + d.

Nous avons étudié les particules α émises au cours de la réaction ^{6}Li (^{6}Li, α) ^{8}Be. Le faisceau de ^{6}Li est accéléré par le Van de Graaff de 2 MeV de Saclay; la technique d'accélération des ions ^{6}Li ainsi que la chambre à irradiation utilisée ont déjà été décrites lors d'une publication précédente se rapportant à la réaction ^{6}Li (^{9}Be, α) ^{11}B ([1]). L'étude des particules α de la réaction ^{6}Li (^{6}Li, α) ^{8}Be a été faite au moyen de plaques nucléaires Ilford C_2. Le schéma des réactions possibles est indiqué sur la figure 1.

Dans une première expérience, nous avons irradié neuf plaques disposées entre 34 et 160°. Nous avons discriminé sur ces plaques les traces des particules α de celles des protons en utilisant un révélateur à l'hydroquinone-pyrogallol mis au point par A. Garin-Bonnet ([2]). Nous avons mesuré toutes les traces α de longueur supérieure à 10 μ de façon à réduire le nombre des traces des particules ^{3}He et ^{4}He qui peuvent être mesurées et qui proviennent de la réaction parasite ^{6}Li (p, α)^3 He. La figure 2 représente l'histogramme correspondant à la plaque placée à 145°.

Nous remarquons, sur cet histogramme, un pic très intense et très large et, vers la fin du spectre, un pic peu intense. Tous les histogrammes présentent la même structure du fait de l'existence, à chacun des angles étudiés, du pic intense et du pic dû aux particules α de grand parcours. Sur les plaques placées à l'avant dans la chambre d'irradiation, il nous a semblé voir apparaître des pics de faible intensité; leur énergie correspondrait à des particules α de parcours inférieur à celui des particules α du pic intense.

Le pic intense a été identifié; il provient des particules α émises lors de la désintégration de ^{8}Be dans son état excité de 20 MeV. Cette identification a été fondée sur le fait que, pour tous les angles, la position du centre du pic est en accord avec la valeur calculée à partir des conditions cinématiques. A partir de l'abscisse du centre du pic correspondant à chaque angle, on a calculé l'énergie d'excitation du niveau de ^{8}Be correspondant; cette énergie est de $20{,}4 \pm 0{,}6$ MeV. Les propriétés de ce niveau de 20 MeV de ^{8}Be ont été étudiées récemment par Cassagnou et al. ([3]) et Temmer et al. ([4]).

Nous avons calculé la largeur du pic intense pour chaque angle en tenant compte de l'élargissement cinématique lié au mouvement du centre de masse et de la largeur du niveau de 20 MeV de ^{8}Be (1 MeV environ). La largeur expérimentale observée est légèrement inférieure à la largeur calculée. Ce résultat peut provenir de phénomènes fondamentaux tels que l'interaction des états finaux, étant donnée la vie extrêmement courte de l'état de ^{8}Be formé. Il peut aussi provenir des limitations intrinsèques des méthodes de mesure utilisées telles que la résolution en énergie, l'estimation du bruit de fond, etc.

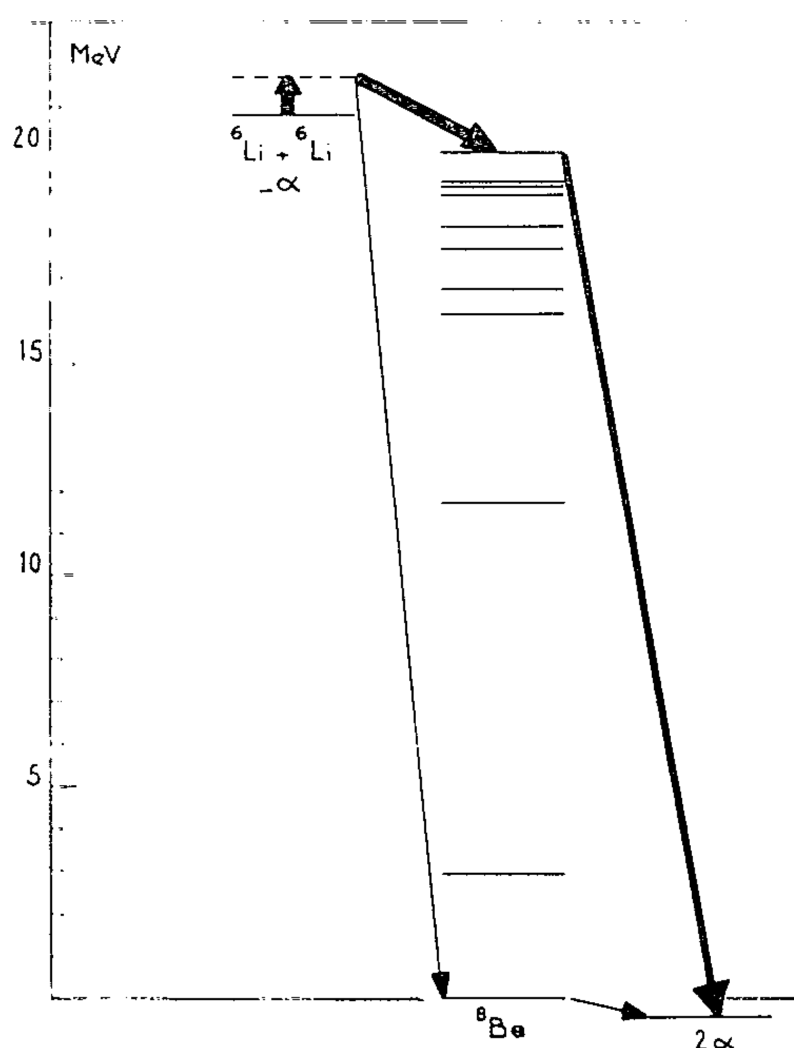


Fig. 1.

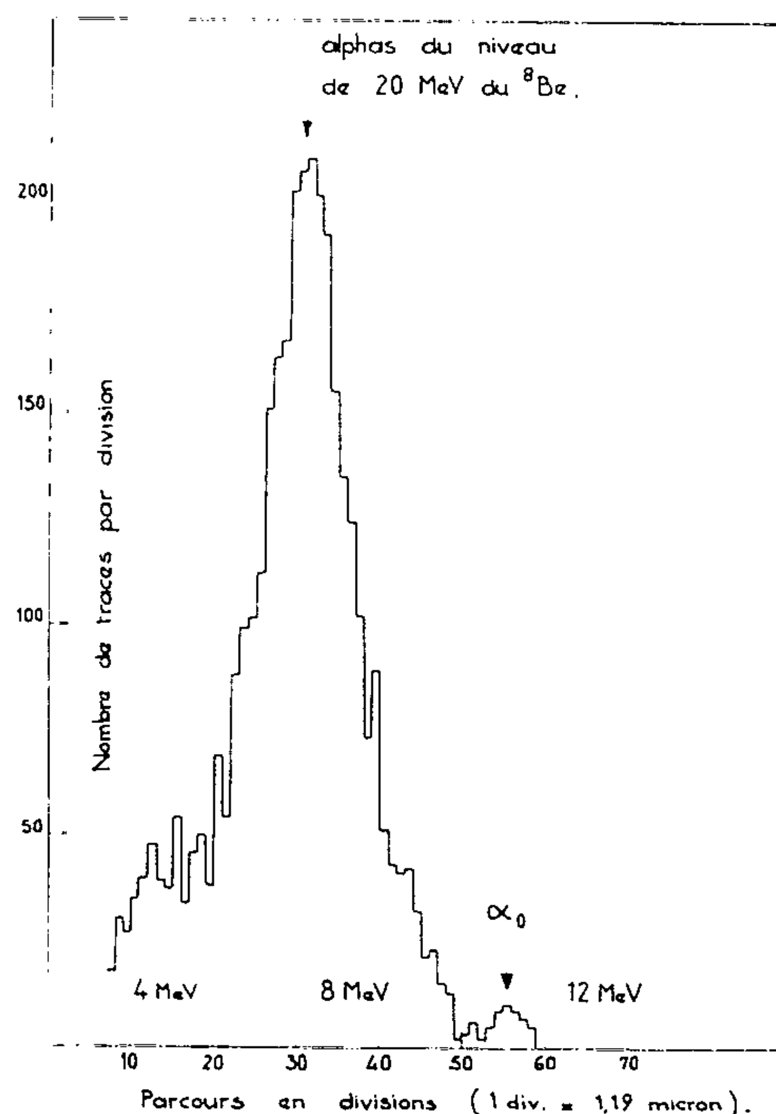


Fig. 2.

Fig. 1. — Schéma de la réaction ^{6}Li + ^{6}Li = α + ^{8}Be; ^{8}Be = 2α.
Les flèches correspondent aux réactions observées.

Fig. 2. — Histogramme des particules α de la réaction
^{6}Li + ^{6}Li = α + ^{8}Be; ^{8}Be = 2α, observée à 145°.

Le pic de faible intensité, produit par les particules α de long parcours, est formé par le groupe, α_0, des particules α qui laissent ^{8}Be dans son état fondamental. Le rapport du nombre total de particules α qui forment le pic intense au nombre de particules α_0 est environ 50.

Dans une deuxième expérience, nous avons essayé de mesurer la distribution angulaire des particules du groupe α_0, mais le pic produit par les particules α de désintégration de ^{8}Be qui s'étend jusqu'au début du pic α_0 nous a gênés dans ces mesures. Néanmoins les particules du groupe α_0 ont été observées à tous les angles et l'on peut affirmer que leur intensité ne varie pas rapidement avec l'angle.

Nous avons également recherché les particules α de faible énergie associées au ^{8}Be dans son état de 20 MeV. D'après les mesures préliminaires de A. Garin-Bonnet (5) ces particules α semblent être observées avec l'énergie et l'intensité attendues si l'on admet les valeurs des rapports d'embranchement trouvées par Temmer (6).

A première vue, il paraît étonnant que, dans cette réaction, un seul niveau de ^{8}Be soit fortement excité. Nous pensons pouvoir expliquer ce résultat dans le cadre d'une structure à agrégats de nucléons. Dans cette théorie, on peut admettre que ^{6}Li est formé d'une particule α et d'un deuton et il semble que le mécanisme le plus probable pour les réactions ^{6}Li + ^{6}Li soit un mécanisme de transfert du deuton (double stripping). Les états du ^{8}Be formé doivent être alors ceux qui possèdent la configuration ^{6}Li + d. L'état fondamental et les premiers niveaux excités de ^{8}Be ont une configuration $\alpha + \alpha$; selon Temmer (6) le niveau excité à 20 MeV de ^{8}Be représente l'état fondamental du système ^{6}Li + d. Nos résultats expérimentaux semblent donc confirmer un mode d'interaction de double stripping et les suppositions de Temmer; au contraire, le mode d'interaction par noyau composé pourrait être à l'origine des groupes α_0 observés sur nos histogrammes.

Dans l'étude de la réaction de double stripping ^{6}Li (α, d) ^{8}Be, Cerny, Harvey et Pehl (7) trouvent un niveau de ^{8}Be fortement excité dont l'énergie est d'environ 20 MeV. Ils n'ont pas identifié ce niveau mais il nous semble qu'il pourrait s'agir du même niveau de 20 MeV que celui que nous avons observé.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) C. LEMEILLE, L. MARQUEZ, N. SAUNIER et M. COSTE, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 349.

(2) A. BONNET, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 587.

(3) Y. CASSAGNOU, J. M. F. JERONYMO, G. S. MANI, A. SADEGHI et P. D. FORSYTHE, *Nuclear Physics* (sous presse).

(4) G. M. TEMMER et al. (Communication privée).

(5) A. GARIN-BONNET (Communication privée).

(6) G. M. TEMMER, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 7, 1962, p. 59.

(7) J. CERNY, B. G. HARVEY et R. H. PEHL, *Nuclear Physics*, 29, 1962, p. 120.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay* et *Laboratoire de Physique nucléaire, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Nouveau spectre de résonance paramagnétique d'ions de terres rares dans le fluorure de calcium.* Note (*) de MM. **William Low** et **Uri Rosenberger**, présentée par M. Francis Perrin.

Le spectre de résonance paramagnétique de Yb^{3+} dans le fluorure de calcium est décrit. Le spectre a une symétrie trigonale et peut être représenté à l'aide d'un hamiltonien de spin :

$$\mathrm{H} = g_{\parallel}\beta H S_z + g_{\perp}\beta(H_x S_x + H_y S_y) + A S_z I_z + B(S_x I_x + S_y I_y) + Q'\left(I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1)\right) - \gamma\beta_n(\mathrm{H.I}),$$

avec

$g_{\parallel} = 1,323 \pm 0,001$, $g_{\perp} = 4,389 \pm 0,004$, $A_{171} = 359 \pm 3$, $A_{173} = 96 \pm 1$, $B_{171} = 1174 \pm 5$, $B_{173} = 320 \pm 3$, $Q' = 85 \pm 4$,

tous en $10^{-4}\,\mathrm{cm}^{-1}$. Les moments magnétiques estimés sont $\mu^{171} = 8,43$, $\mu^{173} = 0,59$ et Q à peu près 2,4 barns.

Bleaney (1), Baker et leurs collaborateurs (2) ont décrit le spectre de résonance paramagnétique d'un nombre d'ions de terres rares dans des cristaux de fluorure de calcium. Ces spectres présentent trois spectres distincts à symétrie axiale autour de chacun des axes cubiques. Dans certains cas, la structure hyperfine du fluor a été observée. L'analyse de cette structure indique que le champ axial est causé par la présence de fluor interstitiel situé dans le cube voisin et dans la direction des axes cubiques. Ce fluor interstitiel compense l'excès de charge de l'ion de terre rare trivalent et conserve la neutralité de charge. Des données supplémentaires sont fournies par les mesures des constantes de réseau par les rayons X (3) et de la conductivité ionique (4) qui montrent que dans les cristaux bien recuits et contenant des impuretés de terres rares, les imperfections principales introduites dans le cristal proviennent de la formation de fluor interstitiel.

Low (5) à (8) a montré que certains spectres de résonance paramagnétique souvent observés, peuvent être attribués à des ions situés à des points de réseau de symétrie cubique. Le mécanisme de compensation de charge dans ces cas n'est pas clair, mais provient probablement de la présence d'ions de fluor distribués presque au hasard ou du moins, éloignés des ions des terres rares.

Nous rendons compte ici d'un troisième genre de spectre qui semble se manifester assez souvent dans certains cristaux de fluorure de calcium contenant des ions de terres rares. Nous avons observé ce spectre chez un nombre d'ions tels que Er, Nd, Dy, Yb et Gd. Nous décrivons le cas particulier du Yb^{3+} que nous avons étudié en détail.

Ce nouveau spectre présente une symétrie axiale par rapport aux diagonales principales du cube contenant l'ion de terre rare. En général,

on observe quatre ions non équivalents ayant le même $g_{\parallel}$ et $g_{\perp}$, mais dont les orientations pour les extremums de g, diffèrent.

Le spectre de Yb^{3+} a été mesuré à 20 et 14°K et à une longueur d'onde de 3 cm. Il peut être représenté à l'aide d'un hamiltonien de spin ([10]) :

$$H = g_{\parallel}\beta HS_z + g_{\perp}\beta(H_xS_x + H_yS_y) + AS_zI_z + B(S_xI_x + S_yI_y) + Q'\left(I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1)\right) - \gamma\beta_n(H.I),$$

où

$$S = \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad I^{171} = \frac{1}{2}, \quad I^{173} = \frac{5}{2}.$$

Les facteurs g ont été déterminés pour les isotopes pairs et les valeurs obtenues sont :

$$g_{\parallel} = 1,323 \pm 0,001 \quad \text{et} \quad g_{\perp} = 4,389 \pm 0,004.$$

En employant la théorie des perturbations, les constantes hyperfines ont été calculées jusqu'au quatrième ordre et les résultats suivants ont été obtenus

$$A_{171} = 359 \pm 3, \quad B_{171} = 1174 \pm 5,$$
$$A_{173} = 96 \pm 1, \quad B_{173} = 320 \pm 3,$$
$$Q' = 85 \pm 4,$$

tous en 10^{-4}cm^{-1}.

D'assez intenses transitions $\Delta m = \pm 2$ sont observées le long de $\theta = 90°$ et la valeur de Q' obtenue à partir de ces transitions est en accord avec la valeur ci-dessus.

Les facteurs g peuvent être exprimés par la fonction d'onde :

$$\Phi = 0,941\left|\pm\frac{1}{2}\right\rangle + 0,264\left|\pm\frac{7}{2}\right\rangle + 0,208\left|\mp\frac{5}{2}\right\rangle.$$

La fonction d'onde indique clairement le caractère axial par rapport à la diagonale. Nous avons négligé la contribution du niveau $^2F_{5/2}$. Il est bien connu que dans ce cristal le niveau excité suivant est éloigné d'environ 10 000 cm^{-1} et par conséquent sa contribution à l'état fondamental est négligeable. Ceci est confirmé par le fait que $A^{171}\, g_{\perp} / B^{171}\, g_{\parallel} = 1,01$.

Le rapport des moments magnétiques s'avère être $\mu\, 173/\mu\, 171 = 1,362$.

La valeur des moments magnétiques obtenue à partir de la fonction d'onde ci-dessus (en négligeant la contribution des électrons appariés), est $\mu^{171} = 0,43 \pm 0,02$ et $\mu^{173} = 0,59 \pm 0,03$ m.n. Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées antérieurement à partir du spectre du champ cubique ([6]), mais sont inférieures d'environ 10 % à celles trouvées par Krebs et Nelkowski ([11]) à partir du spectre optique. En employant notre résultat pour la valeur du moment nucléaire, il en résulte un moment quadrupole de (2,65 ± 0,3) barns.

Nous proposons d'attribuer ce nouveau spectre axial à la présence d'ions d'oxygène ayant remplacé les ions de fluor aux coins du cube. Deux obser-

vations supplémentaires viennent à l'appui de cette hypothèse. Un cristal qui montrait de façon prédominante un spectre de champ cubique de Yb^{3+} a été chauffé à 1200°C à l'air pendant quelques heures. L'intensité du champ axial ci-dessus s'en est accrue considérablement. Cet accroissement n'a pas été observé après que le cristal ait été chauffé dans le vide sous des conditions identiques. Le spectre optique du Yb^{3+} dans cette nouvelle condition est très différent de celui qui a été observé dans le champ cubique (6), (13) ou de celui qui a été trouvé dans le cas de symétrie axiale (12). En plus du spectre caractéristique du Yb^{3+} on observe des bandes d'absorption très prononcées dans la région du visible et de l'ultraviolet. Certaines de ces bandes ressemblent à celles qui ont été décrites par Bontinkc (16) et proviennent probablement de la présence d'ions d'oxygène.

Nous ferons remarquer que ces bandes d'absorption pourraient être employées pour un laser où la fréquence de la lumière de pompage correspondrait à ces bandes de forte absorption tandis que la fluorescence proviendrait des niveaux « sharp » des terres rares.

Les cristaux de fluorure de calcium dopés aux terres rares nous ont été procurés par M. Warekois.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) B. Bleaney, P. M. Llewellyn et D. A. Jones, *Proc. Phys. Soc. (London)*, B, 69, 1956, p. 858.
(2) J. M. Baker, W. Hayes et D. W. Jones, *Proc. Phys. Soc. (London)*, 73, 1959, p. 943.
(3) E. Zintl et A. Udgard, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 240, 1939, p. 150.
(4) R. W. Ure, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 1363.
(5) W. Low, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 275.
(6) W. Low, *Phys. Rev.*, 118, 1960, p. 1608.
(7) M. Dvir et W. Low, *Proc. Phys. Soc. (London)*, 75, 1960, p. 136.
(8) W. Low, *Proc. Phys. Soc. (London)*, 76, 1960, p. 307.
(9) G. Vincow et W. Low, *Phys. Rev.*, 122, 1961, p. 1390.
(10) W. Low, *Paramagnetic Resonance in Solids*, Academic Press, New York, 1960.
(11) U. Krebs et H. Nelkowski, *Z. Physik*, 141, 1955, p. 255.
(12) U. Krebs et H. Nelkowski, *Z. Physik*, 145, 1956, p. 543.
(13) W. Low (sous presse).
(14) P. P. Feofilow, *Opt. Spectr.*, 5, 1958, p. 216.
(15) W. Bontinck, *Physica*, 24, 1958, p. 639 et 650.

(Département de Physique, Université Hébraïque, Jérusalem, Israël et Commission à l'Énergie Atomique d'Israël.)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Effet des déformations thermiques d'une paroi de Bloch sur la résonance nucléaire dans la paroi.* Note (*) de M. **Joseph Seiden**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Dans un travail précédent ([1]), nous avons exposé une théorie élémentaire de l'effet des mouvements thermiques d'une paroi de Bloch sur la résonance nucléaire dans la paroi. Nous avons montré que tant que la dimension R de la particule ferromagnétique demeure inférieure à une certaine longueur R_0, seul le mode fondamental de déformation de la paroi contribue appréciablement à la relaxation spin-réseau. La contribution des modes excités ne devient importante que pour $R > R_0$. Il résulte de là que pour $R < R_0$, le temps T_1 de relaxation dépend explicitement de la surface R^2 de la paroi ([1]). Nous nous proposons ici de déterminer R_0, ce qui nécessite la connaissance des modes faiblement excités de la paroi.

2. Soit, pour fixer les idées, une paroi de 180°. Nous adoptons pour hypothèse de travail que nous pouvons la considérer comme un système en équilibre thermique et qui, au cours de ses mouvements thermiques, garde un volume constant. Oz est perpendiculaire à la paroi, dont les déplacements δz sont dirigés suivant Oz. A l'équilibre thermique, $\langle \delta z \rangle = 0$. Lors des mouvements thermiques, l'aimantation reste contenue dans un plan parallèle à xOy. En fait, il ne s'agit là que d'une approximation qu'on peut partiellement corriger par l'introduction du terme $md^2\lambda/dt^2$ dans (2), comme l'a montré Döring ([2]). Dans ces conditions, le mouvement thermique le plus général de la paroi est

$$\delta z(\vec{r}_\perp, t) = \sum_k \lambda_k(t) \cos \vec{k}.\vec{r}_\perp + \sum_k \mu_k(t) \sin \vec{k}.\vec{r}_\perp, \qquad (1)$$

où la sommation porte, dans l'espace k, sur une demi-« zone de Brillouin ». $\vec{k}.\vec{r}_\perp = k_x x + k_y y$. Soit $\theta(z)$ l'angle de l'aimantation avec Ox lorsque la paroi occupe la position $\delta z = 0$. Il nous faut évaluer la différence d'énergie E_k entre le mode k et le mode fondamental par centimètre carré de paroi. Nous distinguerons trois contributions distinctes à E_k, dont nous admettrons qu'elles n'interfèrent ni entre elles, ni avec le fondamental.

a. Énergie d'échange. — Elle vaut $-2JS^2 \sum \cos \widehat{S_i S_j}$, où J est l'intégrale d'échange entre premiers voisins et S le spin. Pour le mode $\lambda_k \cos \vec{k}.\vec{r}_\perp$, S tourne d'un angle $\delta\theta = -(\delta\theta/dz)\, \lambda_k \cos \vec{k}.\vec{r}_\perp$, d'où une contribution $E_k^{(a)}$ de l'énergie d'échange à E_k :

$$E_k^{(a)} \simeq \frac{eJS^2 p}{12a} \overline{\left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2} k^2 \left(1 + \frac{a^2 k^2}{8}\right) \lambda_k^2,$$

e, épaisseur de la paroi; a, distance entre plus proches voisins; p, nombre de plus proches voisins d'un ion donné; $k^2 = k_x^2 + k_y^2$.

b. Énergie d'anisotropie. — La contribution de l'énergie d'anisotropie à E_k est nulle puisque le long d'une parallèle à Oz, le mode k consiste en une translation de la paroi.

c. Énergie magnétostatique. — Il est délicat de l'évaluer exactement, nous nous contenterons d'une estimation d'ordre de grandeur, eu égard à la grossièreté des approximations de notre théorie. L'énergie magnétostatique E_k^c est celle d'un milieu aimanté où la densité magnétique cubique est $-\operatorname{div}\vec{I}$ et où la densité magnétique superficielle à la frontière de la paroi et du domaine est I_n, composante normale à la surface de l'intensité d'aimantation $\vec{I}$. On a

$$E_k^c \simeq \frac{\pi}{4} e I^2 k^2 \lambda_k^2.$$

$\lambda_k(t)$ obéit à une équation de la forme

$$(2)\qquad m_k \frac{d^2\lambda_k}{dt^2} + \gamma_k \frac{d\lambda_k}{dt} + m_k(\omega_0^2 + \omega_k^2)\lambda_k = \frac{\varepsilon_k f_k}{R^2}, \qquad \varepsilon_k = \begin{cases} 1 & \text{si } k = 0, \\ 2 & \text{si } k \neq 0; \end{cases}$$

où f_k et λ_k sont des variables conjuguées au sens de Callen-Welton.

L'énergie potentielle, pour le mode λ_k, est $m_k\omega_k^2\lambda_k^2/4 = E_k^a + E_k^c$, d'où

$$\omega_k^2 = \alpha k^2 + \beta k^4,$$

$$\alpha \simeq \frac{\pi e I^2}{m_k}, \qquad \beta \simeq \frac{e a J S^2 p}{24\, m_k} \overline{\left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2}.$$

3. On a, en vertu de (1),

$$\langle \delta z(t)\,\delta z(0)\rangle = \sum_k \langle \lambda_k(t)\lambda_k(0)\rangle \cos^2 \vec{k}.\vec{r}_\perp + \sum_k \langle \mu_k(t)\mu_k(0)\rangle \sin^2 \vec{k}.\vec{r}_\perp = \sum_k \langle \lambda_k(t)\lambda_k(0)\rangle,$$

$$\langle \delta z^2 \rangle = \sum_k \langle \lambda_k^2 \rangle.$$

A cause de l'indépendance des modes, il n'apparaît pas de termes croisés dans les fonctions de corrélation. Nous pouvons maintenant reprendre les raisonnements de I [1]. Si $\delta\omega_n(z)$ désigne la différence entre les fréquences de résonance nucléaire au point z et à la frontière de la paroi et du domaine, on aura

$$(3)\qquad \frac{\delta\omega_n(z)}{\omega_n} = -\frac{1}{2}\left(\frac{d\theta}{dz}\right)_z^2 \langle \delta z^2 \rangle = -\frac{1}{2}\left(\frac{d\theta}{dz}\right)_z^2 \frac{kT}{R^2} \sum_k \frac{\varepsilon_k}{m_k(\omega_0^2 + \omega_k^2)}.$$

Naturellement, (3) ne représente que la contribution des modes définis par (1).

Le temps de relaxation longitudinale $T_1(z)$ au point z, si l'on suppose l'existence d'une température locale de spin, est

$$(4)\qquad \frac{1}{T_1} = \frac{\omega_n^2}{2}\left(\frac{d\theta}{dz}\right)_z^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \delta z(t)\, \delta z(0) \rangle e^{i\omega_n t}\, dt$$
$$= \frac{kT\omega_n^2}{R^3}\left(\frac{d\theta}{dz}\right)_z^2 \sum_k \frac{\varepsilon_k \gamma_k}{m_k^2(\omega_0^2+\omega_k^2-\omega_n^2)^2+\omega_n^2\gamma_k^2}.$$

4. Lorsque la dimension des particules ferromagnétiques est suffisamment grande ($R > R_0$), on peut dans (4) remplacer la sommation sur k par une intégration, il vient ainsi

$$\frac{1}{T_1} \simeq \frac{1}{T_1^{(i)}} = \frac{kT\omega_n}{4\pi m\alpha}\left(\frac{d\theta}{dz}\right)_z^2 \operatorname{arc\,tg} \frac{\omega_n \gamma}{m(\omega_0^2-\omega_n^2)}, \qquad R > R_0.$$

Dans ce calcul, on a supposé que m_k et γ_k étaient des fonctions lentement variables de k de sorte que $m \simeq m_0$, $\gamma \simeq \gamma_0$. Mais lorsque $R < R_0$, seul contribue appréciablement le mode fondamental puisque pour le premier état excité, $\omega_k^2 = \alpha(2\pi/R)^2 \gg \omega_0^2$; d'où

$$\frac{1}{T_1} \simeq \frac{1}{T_1^{(f)}} = \frac{kT\omega_n^2}{R^3}\left(\frac{d\theta}{dz}\right)_z^2 \frac{\gamma_0}{m_0^2(\omega_0^2-\omega_n^2)^2+\omega_n^2\gamma_0^2}, \qquad R < R_0,$$

R_0 est racine de l'équation $T_1^{(i)} = T_1^{(f)}$. Pour $R < R_0$, $T_1^{(f)} < T_1^{(i)}$. Dans les métaux (Fe, Ni, Co), R_0 est de l'ordre de quelques microns.

5. Lorsque la dimension des particules ferromagnétiques est suffisamment grande ($R > R'_0$), on peut dans (3) remplacer la sommation sur k par une intégration, il vient ainsi

$$\frac{\delta\omega_n(z)}{\omega_n} \simeq \frac{\delta\omega_n^{(i)}(z)}{\omega_n} = -\frac{kT}{8\pi m_0 \alpha}\left(\frac{d\theta}{dz}\right)_z^2 \log \frac{\alpha^2}{\beta\omega_0^2}, \qquad R > R'_0.$$

On a supposé que $\alpha^2 \gg 4\beta\omega_0^2$. Mais lorsque $R < R'_0$, seul contribue appréciablement le mode fondamental, d'où

$$\frac{\delta\omega_n(z)}{\omega_n} \simeq \frac{\delta\omega_n^{(f)}(z)}{\omega_n} = -\frac{1}{2}\left(\frac{d\theta}{dz}\right)_z^2 \frac{kT}{R^3 m_0 \omega_0^2}, \qquad R < R'_0,$$

R'_0 est racine de l'équation $\delta\omega_n^{(i)} = \delta\omega_n^{(f)}$. Pour $R < R'_0$, $\delta\omega_n^{(f)} > \delta\omega_n^{(i)}$. Dans les métaux, R'_0 est de l'ordre de $1\,\mu$. Pour $R > R_0$ et $R > R'_0$, on a la relation

$$T_1(z)\,\frac{\delta\omega_n(z)}{\omega_n} = -\frac{1}{2\omega_n}\left(\operatorname{arc\,tg}\frac{\omega_n\gamma_0}{m_0(\omega_0^2-\omega_n^2)}\right)^{-1} \log\frac{\alpha^2}{\beta\omega_0^2}$$

qui permet de trouver $\delta\omega_n$ lorsqu'on connaît T_1.

(1) J. Seiden, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 234, en abrégé I.
(2) W. Döring, *Z. Naturforsch.*, 3 *a*, 1948, p. 373.

(*Laboratoire d'Électronique*, B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Observations sur les débuts de la décomposition du protoxyde de fer.* Note (*) de MM. **Jack Manenc**, **Gérard Vagnard** et **Jacques Benard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les premiers stades de la décomposition du protoxyde de fer entre 200 et 300°C après trempe à l'eau à partir du domaine d'existence, se manifestent par une diffusion anormale des rayons X en dehors des taches de Bragg. La diffusion en forme de satellites indique la formation de domaines plans de petites dimensions cohérents avec la matrice, qui préfigurent les précipités de magnétite.

De nombreux travaux ont été publiés sur la décomposition du protoxyde de fer au-dessous de 570°C ([1]), ([2]), ([3]), ([4]). La précipitation peut se produire, soit par un processus discontinu, soit par un processus continu, intragranulaire.

Nous avons observé les premiers stades de la précipitation, par la diffraction des rayons X. Lorsque des échantillons de protoxyde étaient trempés à partir d'une température supérieure à 570°C, les taches de diffraction, si la vitesse de trempe était insuffisante, étaient bordées d'une diffusion anormale d'autant plus intense que la trempe était plus douce. Cette diffusion existait au voisinage immédiat des taches principales et avait la forme de satellites. Nous avons pensé qu'elle était due à la précipitation de la magnétite et nous avons recherché systématiquement les conditions de son apparition.

Le protoxyde était saturé en fer, puis maintenu à 1 000 ou 600° pendant 1 h pour avoir soit la composition correspondant à la limite protoxyde-fer soit la composition voisine de l'eutectoïde.

Après trempe à l'eau, nous n'avons pas décelé de diffusion anormale. Elle apparaissait si nous faisions subir aux échantillons des revenus à 200, 250 et 300°C, par exemple au bout de 20 mn à 250° et de 5 mn à 300° pour les échantillons trempés à partir de 1 000°C.

Les taches de diffraction $(h\,00)$ comportaient une paire de satellites, $(l\,k\,0)$ deux paires et $(h\,k\,l)$ trois paires; les maximums d'intensité pour chacun de ceux-ci étaient nettement séparés de la tache normale et étaient situés sur les directions correspondant aux rangées [100] du réseau réciproque du cristal de protoxyde. Leur écartement à partir du nœud sur ces directions décroissait en fonction du temps de revenu, tandis que leur intensité croissait. Après un revenu suffisant, par exemple 8 h à 250°C, ils commençaient à se transformer, d'une part, en taches correspondant à la magnétite, d'autre part, en diffusion due au protoxyde enrichi en fer.

En mesurant l'écartement des satellites pour les réflexions (200) et (400) nous avons pu vérifier que nous n'avions pas affaire à une simple variation de paramètre et que l'écartement à partir du nœud était sensiblement constant dans l'espace réciproque. L'évolution de la diffusion anormale

était plus rapide pour les échantillons de composition voisine de l'eutectoïde que pour les échantillons de composition voisine de FeO.

Ce qui précède indique que le protoxyde, lors de sa décomposition se comporte en tous points comme un alliage. Aux températures voisines de 480°C, la réaction du type perlitique est rapide, par contre aux basses températures, entre 200 et 300° elle est lente; la précipitation intragranulaire de la magnétite se manifeste la première et elle est à l'origine de la diffusion anormale. Comme pour les alliages métalliques à base de nickel [5] on pourrait interpréter ce type de diffusion comme dû à la formation de plaquettes d'oxyde pauvre en fer bordées de protoxyde enrichi en fer, l'ensemble restant cohérent avec le réseau de la matrice.

L'oxyde qui constitue ces plaquettes peut être soit de la magnétite, soit du protoxyde et il convient de discuter cette alternative.

D'une part, la présence de germes dont la structure est voisine de celle de la magnétite a déjà été signalée par Roth [6] dans des échantillons de protoxyde trempés (trempe douce); la maille de la magnétite est cubique et son paramètre est sensiblement double de celui du protoxyde (a Fe_3O_4 = 8,38 Å, 2 a FeO = 8,60 Å) si bien que dans le premier cas la diffusion anormale en forme de satellites pourrait s'expliquer par les interférences entre les ondes réfléchies par le protoxyde enrichi en fer et les ondes réfléchies par la magnétite pour les ordres de réflexion correspondants : (111) FeO et (222) Fe_3O_4, (200) FeO et (400) Fe_3O_4, etc. Cependant, étant donné la différence de paramètre, il faudrait supposer que si le réseau du centre de la zone était voisin de celui de la magnétite, sa maille serait dilatée afin de maintenir la cohérence avec le protoxyde voisin.

D'autre part, des plaquettes riches en oxygène, bordées de régions riches en fer, auraient pu se former en conservant la structure du protoxyde jusqu'à la rupture de cohérence. La transformation en magnétite se serait produite alors facilement.

Dans l'une ou l'autre des éventualités précédentes, la forme et la disposition des satellites indiquaient que les plans de précipitation étaient les plans {100} de la matrice et que la variation de distance interréticulaire avait lieu perpendiculairement à ces plans. Si la répartition des plaquettes était périodique dans le cristal [7], la valeur de l'angle $\Delta\theta$ entre les satellites et la tache principale permettait d'évaluer la longueur d'onde correspondante, ou si elle n'était pas périodique la dimension transversale de la zone (centre plus auréole) [7]. La dimension trouvée variait de 200 à 400 Å pour le vieillissement à 200°C après trempe. Lorsque la rupture de cohérence intervenait, la magnétite réfléchissait normalement les rayons X et son réseau restait parallèle au réseau du protoxyde enrichi jusqu'à disparition de celui-ci. Le parallélisme des plans cristallographiques {100} se traduisait par un couplage des taches de diffraction sur les diagrammes de cristal tournant.

L'existence de la diffusion anormale explique l'élargissement, signalé à différentes reprises, des raies Debye-Scherrer sur les diagrammes de poudre de protoxyde trempé doucement ou revenu.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 152; *Ann. Chim.* (9), 16, 1921, p. 221.

(2) J. BÉNARD et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 202, 1936, p. 1336.

(3) R. COLLONGUES, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 728; *Revue Métallurgie*, 50, n° 10, 1953, p. 727; *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 324, 1957.

(4) A. HOFFMANN, *Z. Electroch.*, n° 2, 1959, p. 207.

(5) J. MANENC, *Acta Met.*, 7, février 1959, p. 124.

(6) W. L. ROTH, *Acta Crystal.*, 13, février 1960, p. 140.

(7) V. DANIEL et H. LIPSON, *Proc. Roy. Soc.*, 181, 1943, p. 368.

(8) A. GUINIER, *Acta Metal.*, 3, 1955, p. 500.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Discussion de l'origine du spectre de résonance de la caséine dans le domaine de l'hyperfréquence.* Note (*) de MM. **Jean Barriol, Bernard Deviot** et **Marceau Felden**, présentée par M. Georges Champetier.

Les bandes d'absorption de la caséine dans le domaine 7 500-12 000 MHz peuvent être interprétées comme un spectre de résonance. La discussion permet de considérer diverses hypothèses comme peu probables et conduit à considérer qu'il s'agit d'un effet lié à la possibilité pour un proton d'occuper des sites équivalents.

Les mesures de ε'' effectuées par B. Deviot sur la caséine, ont mis en évidence un certain nombre de bandes d'absorption relativement étroites dans la région 7 500-12 000 MHz. Par ailleurs, les mesures de M. Felden sur le gel de silice semblent difficilement conciliables avec une absorption faisant intervenir exclusivement un mécanisme de relaxation, et conduisent à supposer qu'il intervient également une absorption de résonance. La difficulté est de concevoir un tel mécanisme de résonance pour des transitions de fréquences aussi basses. Nous allons énumérer les possibilités habituellement considérées, compte tenu du fait que dans le cas de la silice, l'absorption semble être liée à la présence de fonctions acides sur le gel, et que dans celui de la caséine, la déshydratation sous vide prolongé amène la disparition pratiquement totale du phénomène.

En premier lieu, on pourrait penser à l'intervention d'oscillateurs du type classique pour conduire à une absorption de résonance. Un tel oscillateur est caractérisé par une constante de force k, liée à la fréquence ν d'absorption par

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}.$$

Pour retrouver la fréquence expérimentale : $2,3.10^{10}$ Hz, observée pour le gel de silice, et en admettant que la masse oscillante soit celle d'un proton, on serait amené à prendre : $k \sim 3,5.10^{-2}$ dynes/cm. Une telle constante de force est évidemment tellement faible par rapport à celles couramment rencontrées que le modèle apparaît comme peu vraisemblable. De plus, l'oscillation correspondrait à une amplitude du déplacement de la masse, qui dans le niveau le plus bas, serait de l'ordre de

$$x_0 = \sqrt{\frac{h}{4\pi^2 m\nu}} \sim 90 \text{ Å}$$

et ce résultat paraît également difficilement reliable à un modèle quelconque, car l'on voit mal une force de rappel s'exerçant sur un grand nombre de distances interatomiques. Observons que si la masse oscillante était supposée plus importante, H_3O^+ par exemple, k et x_0 deviendraient respectivement 0,66 dyne/cm et 20 Å, ce qui paraît encore difficilement acceptable.

Donc, dans l'hypothèse où le proton est responsable de l'absorption, les forces agissant sur lui doivent être très faibles, et l'on est conduit à prendre en considération le modèle du proton libre dans un domaine que nous supposerons être un segment de longueur L. Les niveaux d'énergie sont donnés par la relation

$$W = \frac{n^2 h^2}{8 m L^2}.$$

Pour que la première transition : $n = 1$ à $n = 2$, permette de retrouver la fréquence expérimentale ν, il faudrait avoir

$$L^2 = \frac{3h}{8m\nu},$$

soit le même ordre de grandeur que pour le x_0 précédent. On conçoit difficilement un proton libre sur une telle distance, mais le fait qu'il serait plus ou moins lié est susceptible de se traduire par l'accroissement de la masse apparente, et diminue en conséquence la dimension L du domaine qu'on doit envisager.

Ces deux essais infructueux semblent cependant autoriser une conclusion, à savoir que le phénomène d'absorption doit faire intervenir probablement un domaine où il y a plus d'un proton. On est tenté alors de considérer le comportement d'un système de protons couplés, chacun d'eux, lié à un site, se comportant comme un oscillateur. Il est aisé de se rendre compte que ce modèle ne fait apparaître aucune possibilité d'absorption dans les fréquences relativement basses observées.

Il n'en est plus de même, si le système des protons envisagé présente des lacunes, avec des possibilités d'échange entre divers sites. Le modèle le plus simple qu'on puisse alors imaginer est celui d'un seul atome d'hydrogène pouvant occuper deux sites voisins avec possibilité de passage de l'un à l'autre. On a affaire au problème à deux minimums bien connu, et étudié notamment au sujet du spectre d'inversion de l'ammoniac [3]. L'interaction a pour conséquence le dédoublement des niveaux en un niveau symétrique et un niveau antisymétrique. La faible différence d'énergie : $\Delta = h\nu$ entre ces niveaux a pour conséquence qu'ils ont une population voisine à la température ambiante. L'étude théorique montre que dans le calcul de l'intensité d'absorption doit alors figurer le facteur : Δ/kT, et l'on retrouve ainsi l'ordre de grandeur de la valeur mesurée pour ε''.

Nous ne nous dissimulons pas les difficultés de ce modèle, dont la principale est qu'il suppose une identité à quelques calories près des deux sites considérés. De plus, le franchissement thermique de la barrière entre les deux sites doit superposer un phénomène d'absorption du type Debye, plus ou moins important suivant les cas. Par contre, le rôle de l'eau adsorbée se conçoit aisément comme étant lié à l'ionisation de certaines liaisons

peptidiques CO...HN, ce qui créerait les lacunes intervenant dans notre modèle. Des essais de variation de la température indiquent que la bande étudiée semble garder la même position, avec une intensité croissante lorsque la température croît, ce qui s'explique aisément par une ionisation accrue.

Notre interprétation de l'absorption sélective de la caséine comme spectre de résonance apparaît ainsi plausible. Elle met l'accent sur l'intérêt d'un effet lié à la mobilité des protons dans les systèmes étudiés. La conception à laquelle nous parvenons rejoint celle à laquelle nous sommes parvenus pour interpréter le comportement diélectrique du gel de silice ayant adsorbé de l'ammoniac (4).

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) B. DEVIOT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1625.

(2) M. FELDEN, *Thèse*, Nancy, 1959.

(3) D. M. DENNISON et G. E. UHLENBECK, *Phys. Rev.*, 41, 1932, p. 312.

(4) J. BARRIOL, C. CANALES CABRERA et A.-M. ROBERT, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie théorique,*
Faculté des Sciences de Nancy,
1, *rue Grandville, Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des cristaux mixtes ternaires d'halogénures d'argent.* Note (*) de M. **Henri Chateau**, Mlle **Marie-Claude Moncet** et M. **Jacques Pouradier**, présentée par M. Georges Champetier.

Après avoir étudié la constitution des systèmes binaires d'halogénures d'argent [(1) à (5)], nous abordons l'étude des cristaux mixtes ternaires de ces halogénures. La présente Note est relative aux cristaux préparés à 70°C.

Ces cristaux ont été obtenus par précipitation très lente dans les conditions définies antérieurement (2) pour obtenir des solutions solides en équilibre thermodynamique.

L'analyse aux rayons X montre que la coprécipitation du mélange $ClK - BrK + IK$ par NO_3Ag donne, suivant les proportions de ces halogénures, soit une solution solide ternaire homogène, soit un mélange de deux solutions solides homogènes.

Le diagramme ternaire (*fig.* 1) représente les résultats déduits des clichés de diffraction.

La phase ternaire riche en chlorure ou en bromure est constituée par des cristaux cubiques faces centrées (c.f.c.). Elle est limitée à gauche en A par le chloroiodure à 9,3 % d'iodure (1) et à droite en B par le bromoiodure à 38,6 % d'iodure (2). La courbe AB a été déterminée point par point en considérant les variations de la maille du réseau cubique en fonction du taux moyen d'iodure pour une proportion constante de chlorure.

Pour préciser cette courbe AB, on a indiqué dans le tableau I la composition de quelques ternaires correspondant à la limite des phases.

Tableau I.

Point.	% ClAg.	% BrAg.	% IAg.	Maille (Å).
E	80,0	8,3	11,7	5,643
F	60,0	23,0	17,0	5,710
G	25,0	46,0	29,0	5,830

On a représenté en pointillé les courbes d'isomaille c'est-à-dire les courbes qui passent par les points figuratifs des ternaires ayant la maille indiquée sur le graphique. L'angle supérieur du diagramme correspond à la phase ternaire ayant la structure hexagonale de IAg. La courbe CD représente la limite de cette phase de faible importance. La précision très bonne pour le point D, [5 % Br Ag (1), (5)], l'est moins pour le point C [environ 8 % (6)]. On n'a jamais constaté la présence de plus de deux phases en équilibre et dans ce cas, l'une est c. f. c., l'autre hexagonale. A tout point figuratif O compris entre les courbes AB et CD correspondent deux phases ternaires

en équilibre dont les compositions sont représentées par les deux points conjugués M et N.

Étant donné la petitesse du domaine à structure hexagonale, les droites de conjugaisons (MN) passent toutes au voisinage du point figuratif de

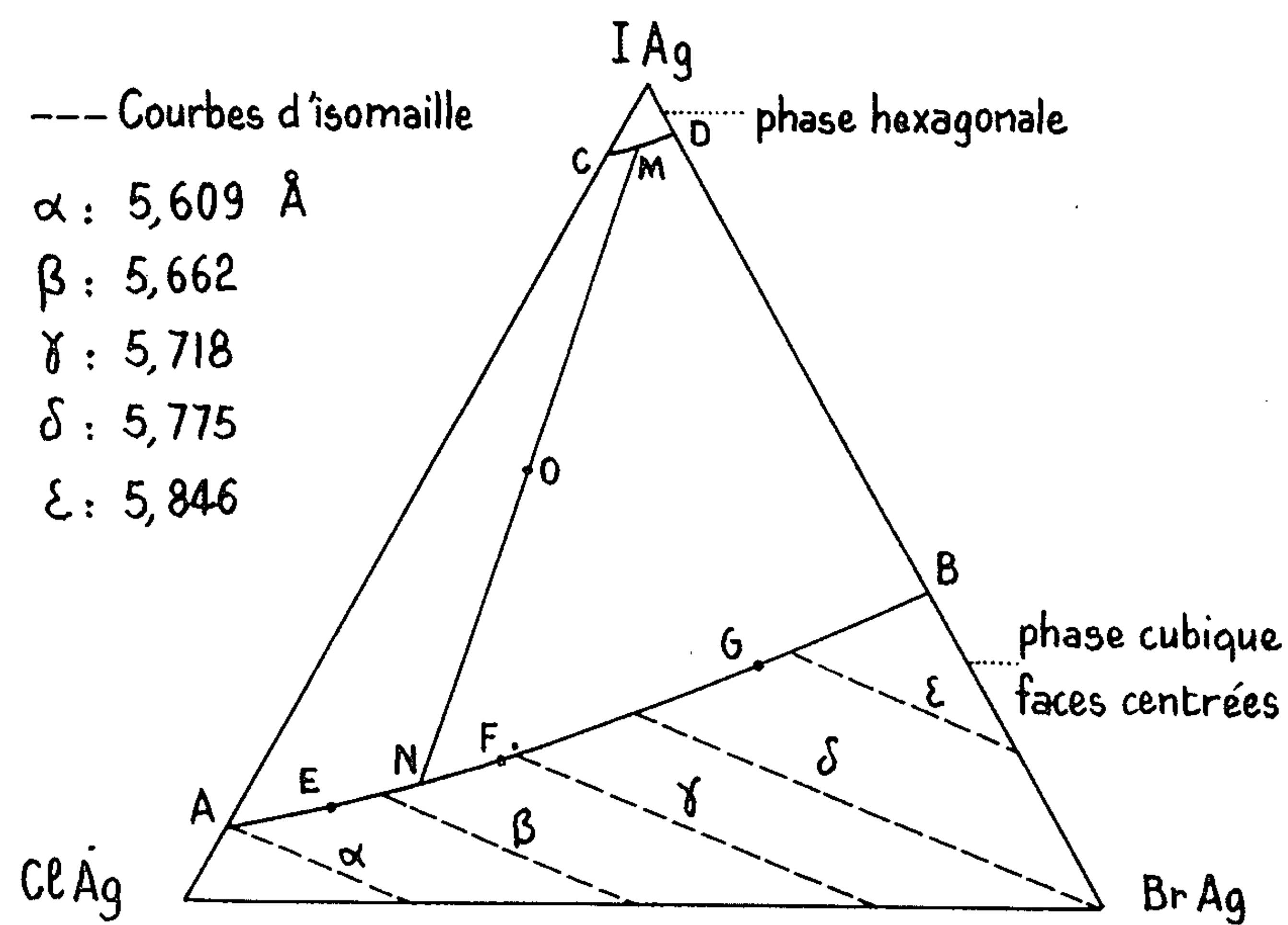


Fig. 1.

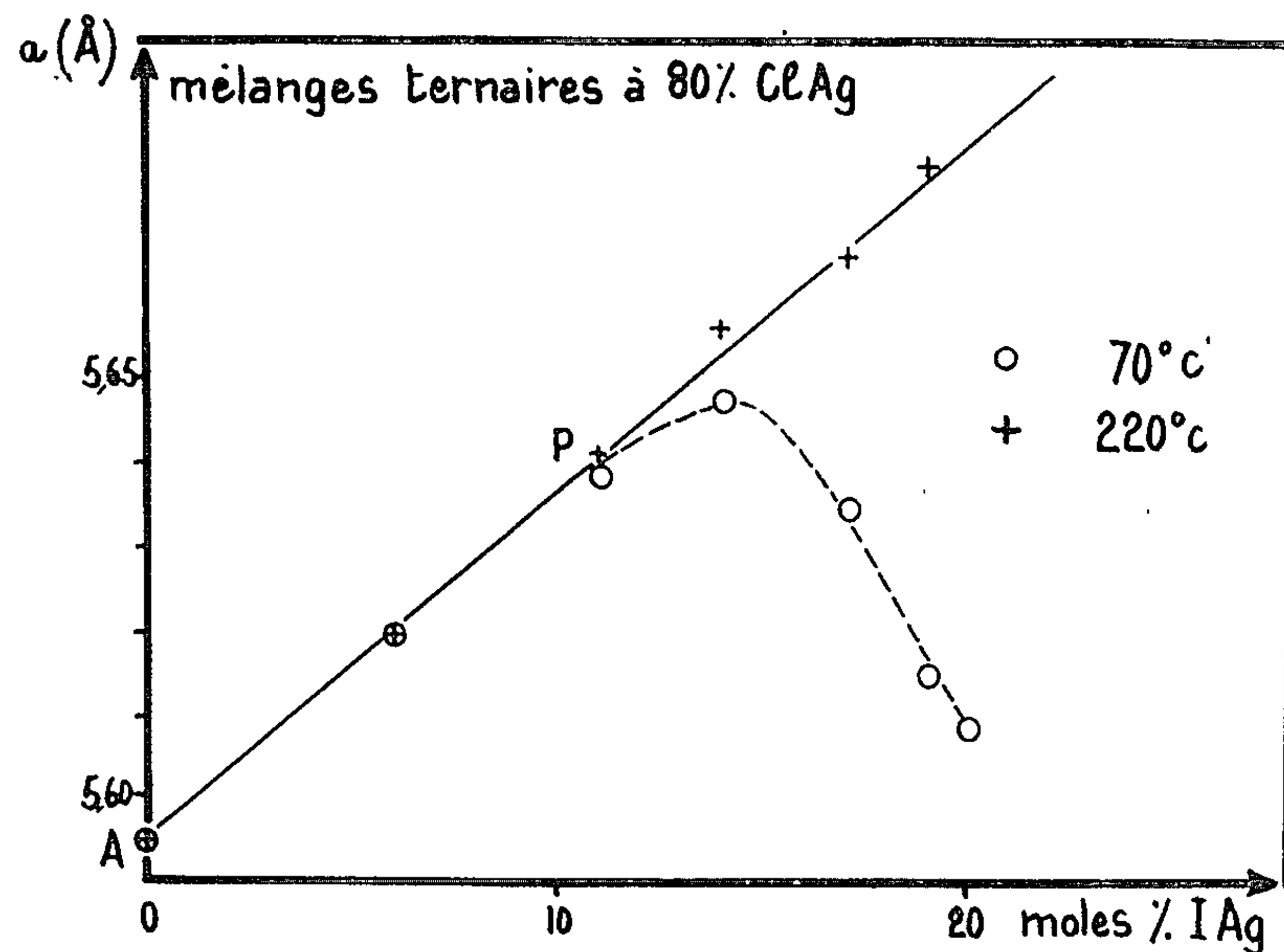


Fig. 2.

IAg pur. Dans ces conditions le rapport ClAg/BrAg est presque constant le long d'une droite de conjugaison. Par suite, si à un mélange on ajoute des quantités croissantes d'iodure, la composition de la phase ternaire c. f. c. qui se sépare au-delà de la saturation varie très peu avec la quantité d'iodure ajouté.

Au contraire, si l'on maintient fixe la proportion de chlorure ou de bromure, la phase ternaire c. f. c. qui se sépare a une composition variable avec l'excès d'iodure. La forme de la courbe AB permet de prévoir que la teneur en iodure de la phase c. f. c. diminue ou augmente suivant qu'on fixe la teneur en chlorure ou en bromure. L'expérience vérifie cette conclusion, comme le prouve la figure 2 où la maille du réseau c. f. c. est portée en fonction du taux d'iodure total, la proportion de ClAg étant égale à 80 %. La courbe est rectiligne jusqu'à proximité au point P. Après ce point, la maille croît encore légèrement puis diminue comme le prévoit la théorie. A chaque point de la partie descendante correspond un ternaire dont le point figuratif est sur la courbe AB du diagramme ternaire. Un calcul simple a permis de déterminer la composition de ces ternaires et de préciser ainsi la courbe AB. Au voisinage de la saturation, l'aspect des raies de diffraction Debye-Scherrer montre qu'il est pratiquement impossible d'obtenir des cristaux ternaires exactement en équilibre thermodynamique. Aux grands angles de Bragg, les raies sont élargies et dans plusieurs cas, le doublet $K\alpha_1$-$K\alpha_2$ n'est pas résolu.

Afin de s'assurer que la portion rectiligne AP de la figure 2 correspond bien à des cristaux homogènes (une seule phase), on a recuit pendant plusieurs heures à 220°C tous les échantillons préparés à 70°C, puis on les a refroidis rapidement à 25°C. Ce traitement n'entraîne aucune modification de la maille tant que la teneur en iodure est inférieure à la valeur de saturation à 70°. Au contraire, pour les échantillons dont la teneur globale en iodure est supérieure à celle du point P, il y a augmentation de maille et les résultats obtenus avec les cristaux recuits se situent sur le prolongement du segment de droite AP.

Ces essais ont donc permis de mieux définir la portion rectiligne obtenue à 70°.

La variation de la maille pour les cristaux ternaires c. f. c. en fonction du taux d'iodure est légèrement supérieure à celle calculée en admettant une extension de la loi de Végard. Cette remarque est analogue à celle faite pour le système ClAg-IAg (4). Toutefois, comme pour ce dernier système, les intensités relatives des lignes de diffraction montrent que les solutions solides ternaires de substitution doivent être désordonnées.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) H. RAYNAUD et J. POURADIER, *J. Chim. phys.*, 52, 1955, p. 133.

(2) H. CHATEAU, M. C. MONCET et J. POURADIER, *Intern. Konferenz für wiss. Phot.*, Köln, 1956, p. 16, 20 et 23.

(3) H. CHATEAU, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1950.

(4) H. CHATEAU, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1887.

(5) H. CHATEAU, M. C. MONCET et J. POURADIER, *Comptes rendus*, 254, 1962 (à paraître).

(6) H. CHATEAU, *Thèse*, Conservatoire Arts et Métiers, Paris, 1955.

(*Laboratoire de Recherches de la Société Kodak-Pathé, Vincennes.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Influence complexe de traces d'oxygène et effets de parois dans la pyrolyse du propane.* Note (*) de MM. **René Martin**, **Michel Niclause** et **Marjan Dzierzynski**, présentée par M. Georges Champetier.

Le mécanisme de pyrolyse des hydrocarbures saturés ne paraît pas définitivement établi. On discute encore l'importance des processus moléculaires par rapport à la réaction en chaînes ([1]). De plus, alors que ces décompositions sont généralement considérées comme des réactions homogènes ([1]), Voevodsky ([2]) fait état, en 1959, d'une influence importante des parois sur la vitesse initiale de pyrolyse du propane, à faible pression.

En 1960, nous avons repris l'étude de la pyrolyse du propane entre 540 et 610°C et à des pressions comprises entre 12 et 150 mm Hg. Les premiers résultats de ces recherches ont été présentés par l'un de nous en 1961 ([3]).

Nous n'avons pas retrouvé les effets de parois signalés par Voevodsky ([2]) : la vitesse initiale de décomposition du propane *pur* est indépendante du rapport surface/volume ($0{,}7 < s/v < 16\ \text{cm}^{-1}$) du réacteur, que celui-ci soit en silice ou en pyrex (*fig.* 1); de plus, la vitesse initiale est la même lorsque la paroi du réacteur en pyrex a été traitée à HF ou recouverte de KCl ou de PbO.

Par contre, en présence de *traces d'oxygène*, nous avons observé les faits suivants :

a. Dans un réacteur en pyrex de *faible* rapport s/v, l'oxygène *accélère* considérablement la pyrolyse du propane, ce qui a déjà été signalé ([4]); mais les traces d'oxygène sont très rapidement consommées et l'effet accélérateur n'est observé que pendant un temps très court. Lorsque le rapport s/v augmente, l'effet accélérateur de l'oxygène diminue et finit même par se transformer en un effet *inhibiteur* pour de *fortes* valeurs du rapport s/v; alors, les traces d'oxygène sont consommées plus lentement et l'effet inhibiteur persiste pendant un certain temps (*fig.* 2).

b. En portant la vitesse initiale V_0 de pyrolyse du propane additionné de traces d'oxygène en fonction du rapport s/v du réacteur, on observe (*fig.* 1) une décroissance de V_0 analogue à celle attribuée par Voevodsky ([2]) à la vitesse initiale de pyrolyse du propane pur. Le désaccord entre les résultats de cet auteur et les nôtres relatifs au propane *pur*, pourrait donc s'expliquer par la présence de traces d'oxygène dans les expériences de Voevodsky. De même, il est vraisemblable que la pyrolyse très rapide du propane observée par cet auteur en présence de parois recouvertes de $Mg(ClO_4)_2$ est due à l'oxygène provenant de la décomposition de ce sel.

c. La vitesse initiale de pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène est très sensible à l'état et à la nature des parois du réacteur.

En particulier, un dépôt de KCl sur les parois augmente l'effet inhibiteur de l'oxygène. L'inhibition de la réaction peut même devenir pratiquement complète pendant quelques minutes lorsque les parois sont recouvertes de PbO; ce résultat a été contrôlé par analyse du système par chromatographie gazeuse.

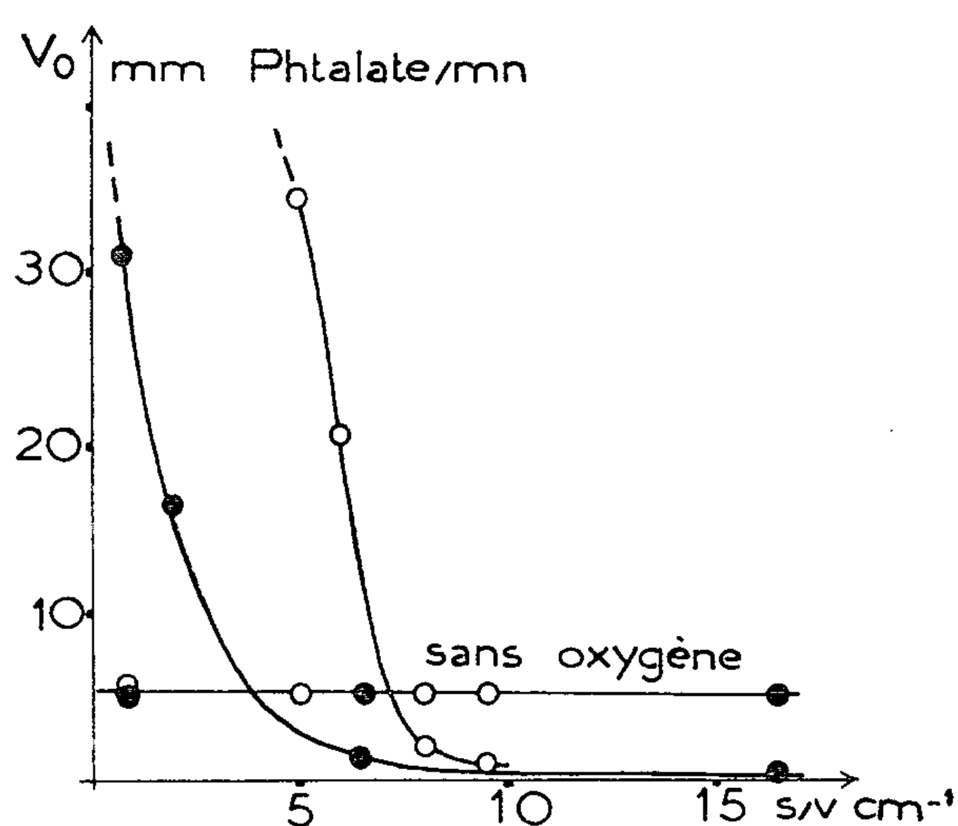


Fig. 1. — Influence du rapport *s/v* sur la vitesse initiale de pyrolyse du propane pur ou en présence de traces d'oxygène (0,5 %).
T = 546°C. Propane : 25 mm Hg.
O Pyrex; ● Silice.

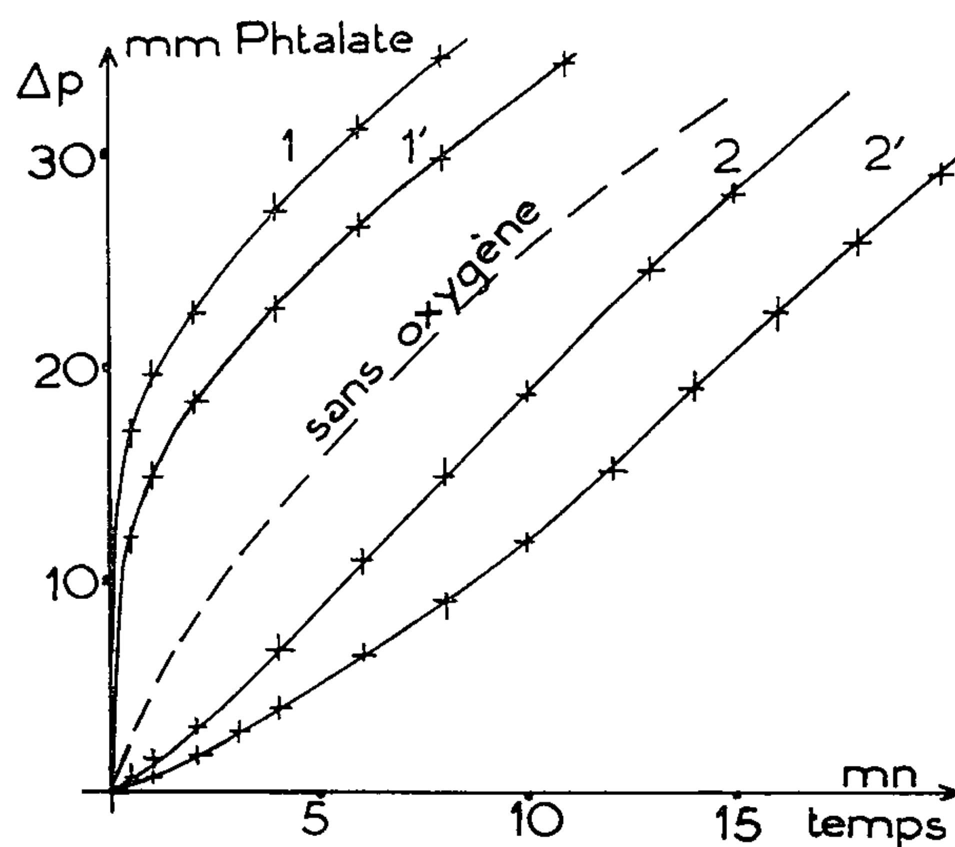


Fig. 2. — Influence du rapport *s/v* sur la pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène (0,5 %).
T = 546°C. Propane : 25 mm Hg.
Courbes : 1, $s/v = 0{,}7\ cm^{-1}$; 1', $s/v = 5\ cm^{-1}$; 2, $s/v = 8\ cm^{-1}$; 2', $s/v = 9{,}5\ cm^{-1}$.

Le fait que, dans certaines conditions, la pyrolyse du propane peut être inhibée quasi totalement, prouve que tout processus moléculaire de décomposition est *négligeable* devant la réaction en chaînes.

Nos résultats expérimentaux semblent montrer par ailleurs que la pyrolyse du propane *pur* est une réaction pratiquement *homogène* ([5]), du moins dans des réacteurs en silice, en pyrex et en pyrex traité à HF ou recouvert de KCl ou de PbO.

Mais, il n'en est plus de même en présence de *traces d'oxygène*, dont l'influence paraît *double* :

a. l'oxygène tend à *accélérer* cette décomposition thermique, vraisemblablement parce que, par réaction homogène avec le propane, il provoque l'apparition d'un nouveau processus d'initiation des chaînes;

b. l'oxygène tend également à *inhiber* cette pyrolyse, vraisemblablement parce que les radicaux porteurs de chaînes s'oxydent facilement en donnant naissance à d'autres radicaux; il apparaît alors de nouveaux processus de rupture, qui ont lieu, en partie au moins, *à la paroi*, comme c'est le cas dans de nombreuses réactions d'oxydation proprement dite ([6]).

L'importance relative de ces deux influences *opposées* et la nature de l'effet global qui en résulte (accélération ou inhibition) dépendent des conditions expérimentales; en particulier, l'influence inhibitrice de l'oxygène augmente avec l'étendue de la paroi et croît également lorsqu'on la recouvre de KCl et surtout de PbO.

(*) Séance du 26 février 1962.

([1]) *Cf.* par exemple : E. W. R. Steacie, *Atomic and Free Radical Reactions*, 2e éd., Reinhold Publ. Corp., 1954.

([2]) V. V. Voevodsky, *Trans. Far. Soc.*, 55, 1959, p. 65.

([3]) R. Martin, Communication à la Société chimique de France, Paris, mai 1961; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 1262; *Thèse de 3e cycle*, Nancy, juin 1961.

([4]) J. Engel, A. Combe, M. Letort et M. Niclause, *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, 12, 1957, p. 627.

([5]) L'éventualité d'une initiation et d'une rupture des chaînes, toutes deux totalement hétérogènes, paraît peu probable, car il faudrait alors que les traitements subis par la paroi modifient dans un même rapport les vitesses de ces deux processus.

([6]) *Cf.* par exemple : B. Lewis et G. von Elbe, *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, Acad. Press, New-York, 1951.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
Faculté des Sciences et E.N.S.I.C., 1, *rue Grandville, Nancy.*)

COUCHES MINCES. — *Sur l'emploi de l'extensométrie pour l'étude de la structure des lames métalliques minces.* Note (*) de M. **Marcel Gourceaux**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans une série d'expériences réalisées à l'Université de Virginie, A. Catlin et W. P. Walker [1] ont mesuré le module d'élasticité de films d'or d'épaisseurs allant de 1000 à 2 000 Å et ont trouvé ce module variable avec l'épaisseur mais de toute manière supérieur à celui de l'or à l'état massif. En outre, ces auteurs déclarent ne pas disposer d'une interprétation théorique de ce phénomène. La présente Note a pour but de suggérer une telle interprétation et surtout d'indiquer les très importantes conséquences théoriques qu'on peut tirer des résultats de A. Catlin et W. P. Walker (joints à ceux obtenus récemment au laboratoire des lames minces de Caen-Rouen - Mont-Saint-Aignan).

1° On sait que, pour les lames épitaxiales, on est amené à admettre l'existence d'une zone de transition [2] entre le support cristallin et la partie du film où le métal projeté cristallise normalement; en utilisant l'état contraint caractéristique de cette zone, on peut justifier les résultats de A. Catlin et W. P. Walker, dont les lames d'or ont été préparées par croissance épitaxiale sur un support de NaCl [la dissolution par jet d'eau du support ne suffisant pas à éliminer l'influence de celui-ci, ainsi qu'il ressort, par exemple, des observations de O. S. Heavens [3] sur ce mode d'obtention de lames sans support].

2° Le plus souvent, la structure des lames minces est déduite de leurs propriétés électromagnétiques, ce qui implique l'idée que si ces propriétés tendent vers celles de l'état massif, la structure des lames correspondantes tend également vers celle de l'état massif. Analysant ce point de vue, rappelons l'existence d'une théorie fondamentale dûe à E. H. Sondheimer [4], qui calcule (avec une grande précision dans le cas de l'or) comment la résistivité des lames de certains métaux se raccorde aux fortes épaisseurs avec celle de l'état massif. Or, cette théorie s'inscrit dans le schéma des électrons libres et ne contient donc rien concernant les propriétés cohésives des lames étudiées. Par suite, on peut s'attendre, aux fortes épaisseurs, à l'existence de différents types de lames, notamment :

I. lames ayant pratiquement à la fois la conductivité électrique et la cohésion de l'état massif;

II. lames ayant pratiquement la conductivité de l'état massif mais n'en ayant pas la cohésion;

III. lames ayant pratiquement la cohésion de l'état massif mais n'en ayant pas la conductivité.

Le présent raisonnement a reçu récemment toutes les confirmations expérimentales souhaitables. L'existence des lames du type II est une

conséquence des travaux de A. Catlin et W. P. Walker, puisque des lames d'or de 1000 à 2 000 Å d'épaisseur ont pratiquement la même résistivité que l'état massif. L'existence des lames du type III découle des travaux de P. Huet [5] sur le bismuth; en effet, quel que soit le support, la résistivité des lames de bismuth ne se raccorde jamais aux fortes épaisseurs avec celle de l'état massif mais, pour $e > 6\,000$ Å, leur coefficient d'extensométrie tend vers 2 (deux) valeur caractéristique des états massifs. Ajoutons qu'il s'agit bien d'un véritable type III et non d'un pseudo-type I comme on pourrait le penser en notant que, pour ces épaisseurs, la résistivité, tout en restant supérieure à celle de l'état massif, ne dépend plus de l'épaisseur. S'il en était ainsi, la théorie de Sondheimer deviendrait applicable au bismuth en prenant pour base mathématique de départ, non pas le véritable état massif (échec automatique) mais l'état précédemment décrit; or, cette tentative conduit, elle aussi, à l'échec.

En définitive, c'est seulement aux faibles épaisseurs [6] qu'on peut le plus sûrement déduire la structure des lames de leurs propriétés électromagnétiques; aux fortes épaisseurs, ces dernières propriétés peuvent se trouver en contradiction absolue avec celles concernant la cohésion des lames étudiées.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) A. Catlin et W. P. Walker, *J. Appl. Phys. U. S. A.*, 31, n° 12, 1960, p. 2135.
(2) L. Royer, *Colloques internationaux du C. N. R. S.*, 61, p. 3.
(3) O. S. Heavens, *J. Phys. Rad.*, 21, n° 4, 1960, p. 485.
(4) E. H. Sondheimer, *Advances in Physics*, 1, 1952, p. 1.
(5) P. Huet, *Thèse*, Caen, 1960.
(6) J.-P. David, *Thèse*, Alger, 1960; M. Gourceaux, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2176.

(*Laboratoire des Couches Minces, Rouen, Mont-Saint-Aignan.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude électrochimique, au moyen du potèntiostat, de la corrosion intergranulaire d'un acier inoxydable du type* 18-8. Note (*) de MM. **Jacques Voeltzel** et **Jean Plateau**, présentée par M. Paul Pascal.

Nous avons étudié, pour un acier inoxydable contenant 18 % de chrome, 9 % de nickel et 0,1 % de carbone, l'évolution de la forme des courbes intensité-potentiel dans le domaine d'activité, en fonction de la durée d'un maintien à 750°C faisant suite à un refroidissement à l'eau à partir de 1200°C.

Les courbes intensité-potentiel (*fig.* 1) ont été tracées de façon continue au moyen d'un potentiostat électronique dont le temps de réponse était inférieur à 100 µs; la vitesse de variation du potentiel était fixée à 30 mV/mn. L'électrolyte utilisé était une solution aqueuse de SO_4H_2 à 20 %, contenant 0,01 % de SCN (NH_4).

Pour l'échantillon hypertrempé, dans tout le domaine d'activité, on observe une corrosion généralisée et la formation de piqûres surtout intracristallines. Pour les temps de maintien à 750°C compris entre 1 mn et 1 h, on remarque sur la courbe intensité-potentiel, en plus du maximum d'intensité observé dans le cas de l'échantillon hypertrempé, un deuxième pic, déjà signalé par plusieurs auteurs, ([1]), ([2]), ([3]) dont le potentiel correspond à une attaque préférentielle des joints de grains.

On sait que le traitement à 750°C provoque une précipitation de carbure de chrome, du type $M_{23}C_6$, surtout aux joints des grains; de plus, il apparaît une sensibilité à la corrosion intergranulaire qui passe par un maximum en fonction du temps de maintien à cette température, et l'on a pu montrer, pour la durée correspondant à ce maximum, la présence de zones appauvries en chrome dans la matrice avoisinant les joints de grains ([4]).

Pour les conditions où nous opérions, qui sont voisines de l'équilibre, nous nous sommes demandé si l'on pouvait retrouver les courbes intensité-potentiel relatives à un échantillon hétérogène en faisant, pour chaque potentiel, la somme des intensités partielles correspondant à des échantillons homogènes ayant la composition et la surface des différentes zones rencontrées dans l'échantillon étudié. Nous avons vérifié ce principe d'additivité dans le cas d'électrodes composées en partie d'acier inoxydable hypertrempé et en partie d'un alliage à base de fer contenant 0,1 % C, 8 % Ni et 10 % Cr, teneur la plus faible mise en évidence dans les zones appauvries en chrome. Les figures 2 et 3 montrent les résultats obtenus. Nous nous sommes donc demandé quelles conséquences pouvaient être déduites de l'application de ce principe, au cas où il serait valable pour des zones d'aussi faible étendue que les zones appauvries en chrome.

Dans cette interprétation, l'intensité du deuxième pic croît d'une part quand l'étendue des zones déchromées croît, et d'autre part quand la teneur en chrome de ces zones décroît; comme les intensités croissent très vite quand la teneur en chrome décroît, ce sont les zones les plus pauvres en chrome qui jouent le rôle le plus important. En fonction du temps de

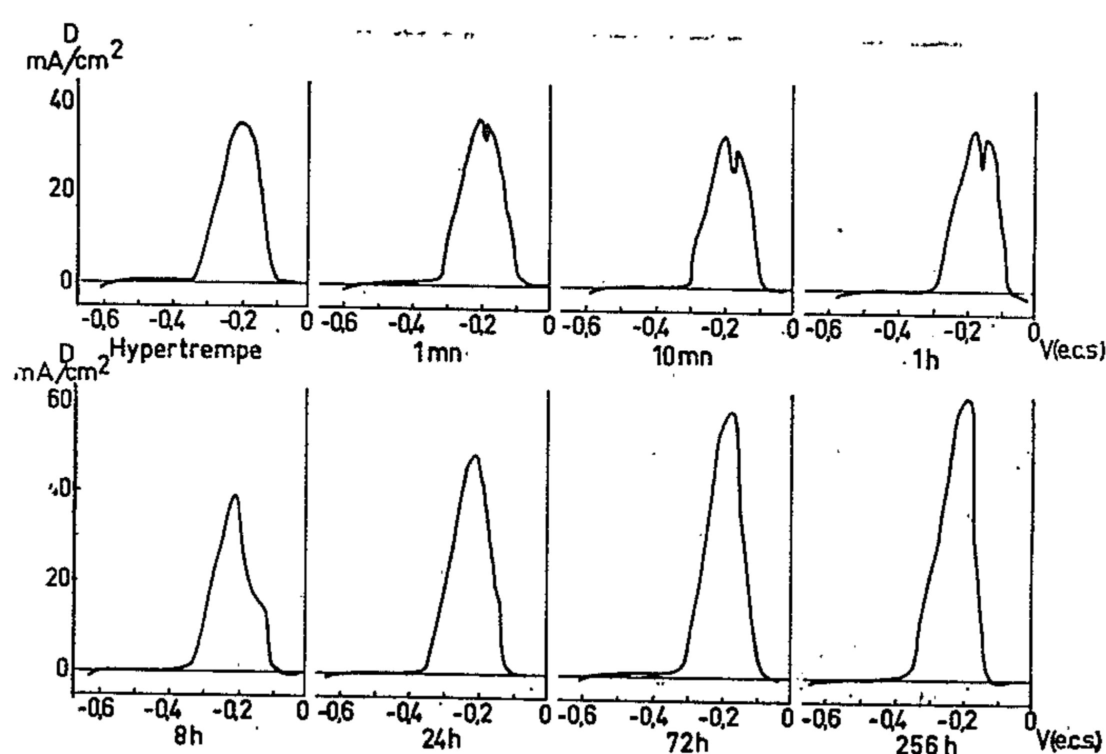


Fig. 1. — Évolution des courbes de polarisation en fonction du temps de revenu à 750°C.

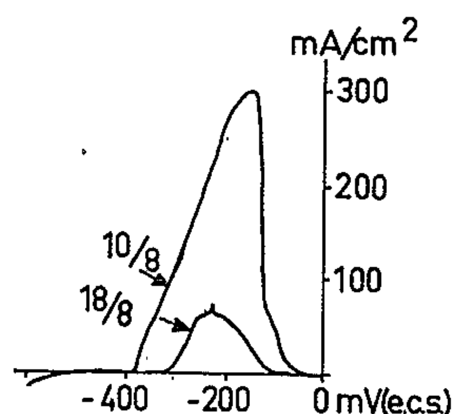


Fig. 2.

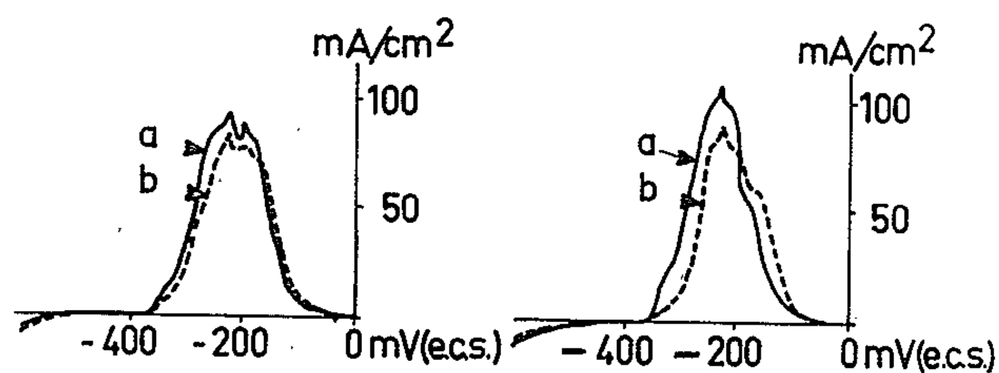


Fig. 3.

Fig. 2. — Courbes de polarisation relatives à l'acier à 18 % Cr et à 9 % Ni et à l'alliage à 10 % Cr et 8 % Ni, après hypertrempe. Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode au calomel saturée en ClK.

$$\frac{S_1}{S_2} = 4, \qquad \frac{S_1}{S_2} = 10.$$

Fig. 3. — Courbes de polarisation relatives à des échantillons composés d'acier à 18 % Cr et 9 % Ni (aire S_1) et à l'alliage à 10 % Cr et 8 % Ni (aire S_2), pour deux valeurs du rapport S_1/S_2.

(*a*) courbes enregistrées;
(*b*) courbes calculées à partir des courbes de la figure 2.

maintien à 750°C, l'étendue des zones appauvries en chrome et la teneur la plus faible en chrome de ces zones croissent. Ce dernier résultat peut être déduit de mesures faites à la microsonde qui montrent que la teneur en chrome des carbures croît en fonction du temps de maintien à 750°C ([5]) : la teneur en chrome de la matrice voisine de ces carbures doit varier dans

le même sens. On conçoit que de l'influence de ces facteurs — étendue des zones appauvries en chrome et teneur en chrome de ces zones — puisse résulter l'évolution observée pour l'intensité du deuxième pic.

D'après l'intensité du deuxième pic, le temps de maintien à 750°C pour lequel la sensibilité à la corrosion intergranulaire est maximale est compris entre 1 mn et 1 h. Des essais de corrosion dans un réactif à base d'acide sulfurique, montrent que cette sensibilité, évaluée soit d'après la perte en poids, soit d'après la variation de résistivité électrique apparente, est maximale pour un temps de maintien à 750°C d'environ 4 h. Cette différence s'explique si l'on remarque que l'intensité du deuxième pic fournit une mesure de la vitesse de dissolution des joints lorsque ceux-ci sont peu attaqués, et que les mesures de perte en poids ou de résistivité électrique se font sur des échantillons où la corrosion a pénétré profondément. Dans ce dernier cas, la largeur des zones appauvries en chrome doit être suffisante pour permettre la progression de la corrosion, et, comme cette largeur croît avec le temps de maintien à 750°C, il en résulte l'effet observé. Cette hypothèse est confirmée par le résultat suivant : la courbe intensité-potentiel relative à un échantillon ayant subi un maintien de 5 mn à 750°C, puis une corrosion intergranulaire sous —140 mV, ne présente pas de second maximum.

Ainsi les deux modes d'évaluation de la sensibilité à la corrosion intergranulaire (hauteur du deuxième pic de la courbe intensité-potentiel, perte en poids ou résistivité électrique) font intervenir de façon différente la largeur des zones appauvries en chrome et la composition de ces zones qui semblent être, dans les conditions où nous nous sommes placés, les facteurs essentiels de cette sensibilité.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) C. EDELEANU, *J. Iron Steel Inst.*, 185, 1957, p. 482.
(2) L. CLERBOIS et F. MASSARD, C.P.T.C.E., Amsterdam, 1958.
(3) C. CARIUS, *Métaux, Corrosion*, n° 389, janvier 1958, p. 6.
(4) J. VOELTZEL et J. PLATEAU, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2705.
(5) J. PHILIBERT, G. HENRY, M. ROBERT et J. PLATEAU, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1320.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.*)

MÉTALLURGIE. — *Nouvelle méthode d'introduction des gaz rares dans les métaux.* Note (*) de M. **Gilbert Brebec**, M[lle] **Viviane Lévy**, MM. **Michel Bendazzoli** et **Yves Adda**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a pu préciser le mécanisme d'introduction des gaz rares dans les métaux par décharge électrique, ce qui nous a conduits à modifier la technique de la cathode creuse. La méthode que nous proposons a permis d'obtenir de grandes surfaces métalliques chargées en gaz de manière assez homogène.

La fixation de gaz rares par décharge électrique dans une cathode creuse a été décrite dans une Note antérieure ([1]). Nous proposons ici un mécanisme, qui nous permet de rendre compte de la fixation du gaz et du redépôt du métal.

Les propriétés électriques propres aux décharges lumineuses à basse pression sont les suivantes :

1° Le champ électrique est faible et uniforme dans tout l'intervalle qui sépare l'anode de la cathode, à l'exception d'une petite région, « l'espace sombre » située au voisinage de la cathode, où, il devient très intense.

2° Le champ électrique est normal à la surface de la cathode.

Considérons donc notre cathode creuse représentée en coupe (*fig.* 1) où la limite de l'espace sombre figure en pointillés. On conçoit très bien que les régions telles que CDE soient faiblement bombardées par les ions gaz rare puisque le champ électrique qui accélère ces ions est normal à la cathode : le bombardement sera d'autant plus faible que le point bombardé est plus près de D. Les régions telles que CF seront bombardées à peu près uniformément.

Deux phénomènes vont accompagner le bombardement du métal par les ions gaz rares ayant une énergie suffisante :

1° arrachement des atomes métalliques c'est le phénomène de l'attaque cathodique.

2° pénétration des ions dans le métal de quelques distances atomiques.

Examinons le premier de ces deux phénomènes : les atomes de métal arraché vont être éjectés dans toutes les directions puisque l'échantillon est polycristallin; ils se déposeront donc sur le premier obstacle rencontré, et en particulier sur la cathode elle-même. Sur les régions telles que CDE où le bombardement ionique est faible le nombre d'atomes redéposés par centimètre carré et par seconde, N_d sera plus grand que le nombre N_a d'atomes arrachés dans les mêmes conditions. Il y aura donc formation d'une zone redéposée dont l'épaisseur croît de C à D. Dans les régions telles que CF on observera un amincissement puisque $N_d < N_a$. Il y aura évidemment près du point C une région intermédiaire où $N_d - N_a = \alpha$ (α étant petit mais positif).

Le second phénomène, c'est-à-dire, la pénétration des ions dans le métal ne se produira que dans les régions bombardées. Dans celles telles que CF,

où il y a amincissement du métal il est bien évident que la quantité de gaz fixé ne sera fonction que de la pénétration des ions dans le réseau; elle sera donc très faible. Dans les régions voisines de D où le nombre d'ions ayant une énergie suffisante pour pénétrer dans le métal est faible, il se fixera peu de gaz. Enfin dans les régions où $N_d - N_a = \alpha$, un bombardement ionique intense sera associé à un redépôt; dans ces régions le gaz pourra s'accumuler puisque la surface métallique est sans cesse renouvelée.

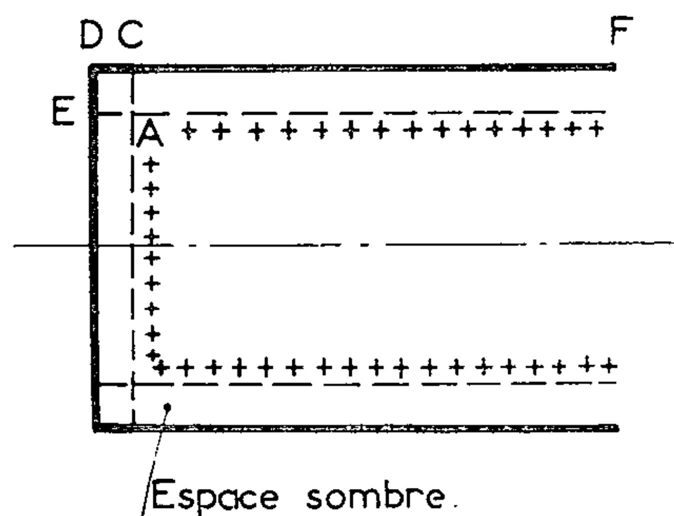


Fig. 1.

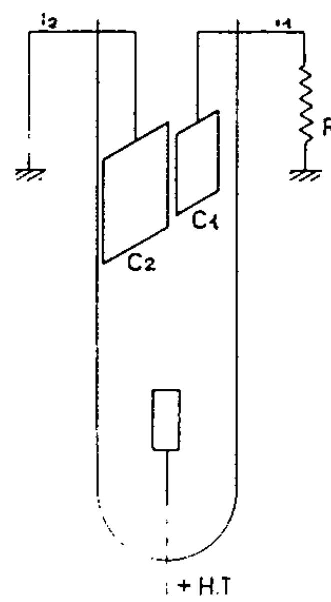


Fig. 2.

Donc d'après ce mécanisme nous n'aurons fixation de grandes quantités de gaz rare que lorsque le bombardement ionique sera associé à un redépôt métallique telle que $N_d - N_a$ reste toujours positif.

Nous avons donc construit un tube de décharge (*fig.* 2) où l'on peut réaliser ces conditions sur des surfaces cathodiques de grandes dimensions. La cathode creuse est remplacée par deux cathodes planes C_1 et C_2 situées face à face (dans notre montage la distance des deux cathodes est de l'ordre de 10 mm). La cathode C_2 est au potentiel 0 (elle est reliée directement à la terre), la cathode C_1 est polarisée par une résistance R, à un potentiel compris entre 0 et celui de l'anode.

Les conditions de fixation de grandes quantités de gaz rare seront réalisées sur C_1 si $N_d - N_a > 0$. N_a ne dépend que de la différence de

potentiel, φ, entre l'anode et la cathode C_1 ; mais N_d dépend non seulement de la différence de potentiel φ entre l'anode et C_2 mais aussi de l'angle solide sous lequel on voit C_1 à partir de C_2. Cet angle solide ne dépend que du rapport des aires des surfaces des deux cathodes et de leur distance : dans nos expériences la surface de C_2 est deux fois plus grande que celle de C_1.

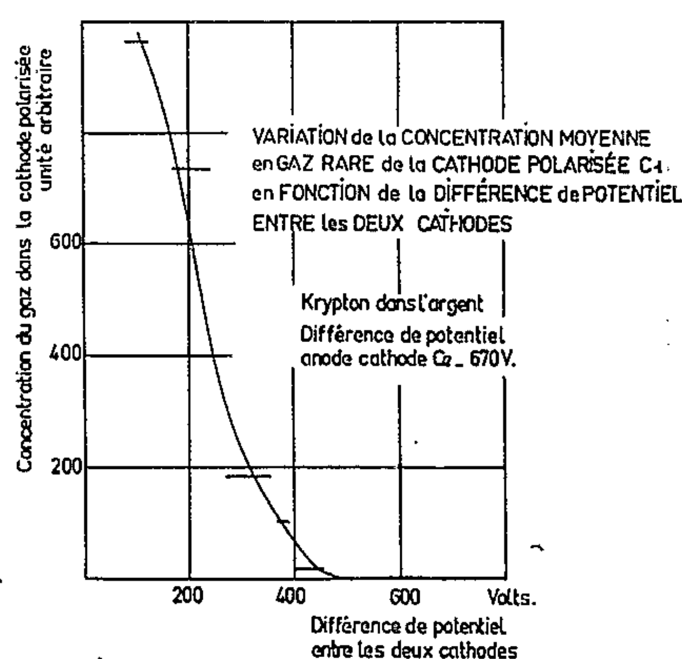


Fig. 3.

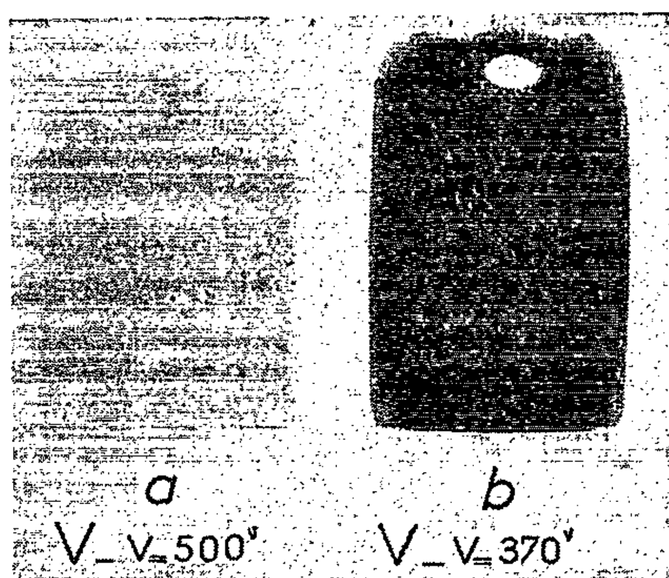


Fig. 4.

Pour une géométrie donnée nous devons donc pouvoir faire varier la concentration du gaz rare fixé dans la zone métallique redéposée sur C_1 en faisant varier le potentiel de celle-ci. La concentration moyenne de gaz fixé sur C_1 doit donc dépendre de V-φ; elle sera d'autant plus grande que V-φ est plus petit.

Enfin si le flux d'atomes métalliques venant de C_2 et se déposant sur C_1 est homogène, la zone métallique redéposée aura une épaisseur uniforme et comme le bombardement ionique sur C_1, est, lui aussi, uniforme, toute la surface de C_1 sera chargée en gaz rare.

Les résultats expérimentaux rassemblés sur les figures 3 et 4 confirment bien nos hypothèses.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) G. Brebec, Mlle V. Lévy et Y. Adda, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 722.

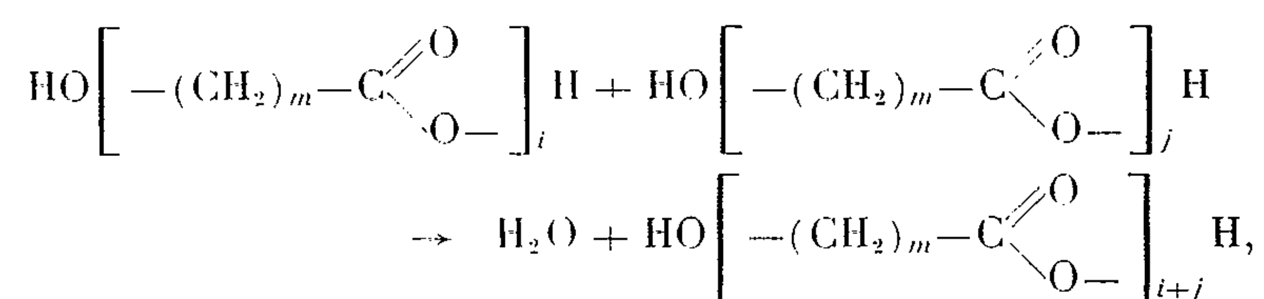
CHIMIE-PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Essai de justification théorique de l'invariance de la réactivité d'une fonction, vis-à-vis de la longueur de la chaîne moléculaire.* Note (*) de M. **Jacques Parrod**, présentée par M. Georges Champetier.

L'application de la thermodynamique statistique des gaz à la comparaison des constantes d'équilibre et de vitesse, en solution, conduit à des valeurs variant énormément avec la longueur des chaînes portant les fonctions réagissantes, à moins d'admettre que les mouvements d'ensemble de rotation et de translation des molécules dissoutes n'entrent plus en ligne de compte, dès que les dimensions de celles-ci atteignent une certaine grandeur.

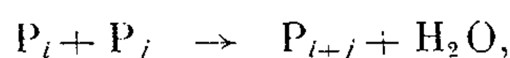
La vitesse de réaction entre molécules ordinaires est sensiblement la même, à l'état de vapeur ou en solution, dans les cas, à vrai dire peu nombreux, où la comparaison a pu être faite. Cela signifie que l'application aux solutions de la théorie des chocs, et de sa généralisation, la théorie du complexe activé est légitime, en utilisant des fonctions de partition différant peu de celles qu'on calculerait pour des molécules gazeuses.

Si, maintenant, on compare sur ces bases les constantes d'équilibre ou de vitesse, on trouve que, pour une réaction entre deux fonctions déterminées, celles-ci varient très largement avec la longueur des chaînes qui les portent.

Ainsi, pour une réaction de polyestérification des acides-alcools,



écrite symboliquement :



$$P_i + P_j \rightarrow P_{i+j} + H_2O,$$

la constante de vitesse aura la valeur

$$k_{ij} = \frac{kT}{h} \frac{F^*_{i+j}}{F_i F_j} e^{-\frac{\Delta U_0}{kT}}.$$

F_i représente ici la fonction de partition relative à la molécule P_i et F^*_{i+j}, celle qui correspond au complexe activé $(P_i + P_j)^*$.

Il est vraisemblable que ΔU_0, l'énergie d'activation au zéro absolu, ne dépend pas de i et de j. Si l'on admet que le volume de P_j est proportionnel à sa masse, c'est-à-dire à j, on aura, après des simplifications évidentes :

$$(1) \qquad \frac{k_{ij}}{k_{i'j'}} = \left(\frac{i+j}{i'+j'} \frac{i'j'}{ij}\right)^{5} \frac{f^*_{i+j} f_{i'} f_{j'}}{f_i f_j f^*_{i'+j'}}.$$

Les f représentent le produit des termes correspondant aux mouvements de déformation des chaînes, c'est-à-dire aux vibrations, et aux rotations autour des liaisons simples. La dernière fraction, figurant dans la relation précédente, est certainement très voisine de 1. En effet, si l'on considère séparément, dans chaque molécule ou complexe activé, la partie réagissante et le reste de la chaîne, il est clair que les mêmes termes se répètent deux à deux, respectivement au numérateur et au dénominateur.

Dans le cas, considéré sans précision par Flory [1], où $j = j' = 1$, qui est typiquement celui des polymérisations et polyadditions, on a

$$\frac{k_{i1}}{k_{i'1}} = \left(\frac{i+1}{i'+1}\,\frac{i'}{i}\right)^4,$$

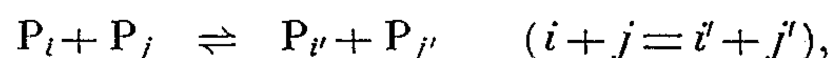
rapport dont la valeur diffère peu de 1, dès que i et i' dépassent quelques unités. On peut d'ailleurs voir là l'explication du fait expérimental très général que la vitesse de réaction décroît, puis devient rapidement constante, lorsque la masse moléculaire de l'un des réactifs croît.

Mais ce résultat est loin d'être unifome. Si, par exemple,

$$i = j = 10 \qquad \text{et} \qquad i' = j' = 100, \qquad \frac{k_{ij}}{k_{i'j'}} = 10^4.$$

Or, les données cinétiques expérimentales s'accordent avec une valeur de la constante de vitesse indépendante du degré d'avancement de la réaction, c'est-à-dire de i et de j.

Des réflexions analogues s'appliquent à la constante de la loi d'action de masse. C'est ainsi que pour les réactions réversibles d'alcoolyse, accompagnant les polyestérifications, et qui s'écrivent symboliquement



$$P_i + P_j \rightleftharpoons P_{i'} + P_{j'} \qquad (i + j = i' + j'),$$

on a, d'après la relation (1),

$$K^{ij}_{i'j'} = \frac{k_{ij}}{k_{i'j'}} = \left(\frac{i'j'}{ij}\right)^4,$$

expression qu'on peut d'ailleurs obtenir par une voie directe, sans écrire qu'elle est le quotient de deux constantes de vitesse.

Lorsque $i = j = 50$, $i' = 95$, $j' = 5$, on a donc $K = (1/5)^4$.

Or, l'invariance des constantes de vitesse implique $K = 1$. Une vérification de cette valeur résulte de ce que la distribution en fonction de la masse moléculaire lui correspond. En effet, de

$$[P_{j-1}][P_{j+1}] = [P_j]^2,$$

on déduit la formule classique $[P_j] = N_0\, p^{j-1}(1 - p)^2$, grossièrement vérifiée.

Pour concilier la théorie précédente avec les faits, il suffit de supposer que, si les mouvements d'ensemble de translation et de rotation des petites molécules s'effectuent avec facilité à l'état liquide, il n'en est pas de même

dès que les chaînes atteignent une certaine longueur. Alors ces mouvements d'ensemble n'entrent plus en ligne de compte, en raison de l'énergie élevée nécessaire au déplacement des molécules qui les entourent, et les termes correspondants se réduisent à l'unité. Si ces conclusions étaient exactes, elles ne seraient pas sans entraîner des conséquences relatives aux propriétés thermodynamiques des solutions et des liquides purs.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) P.-J. FLORY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 3339.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

STÉRÉOCHIMIE. — *Spectres de vibration et structure de nitrites complexes.* Note (*) de Mlle **Marcelle Le Postollec** et M. **Jean-Paul Mathieu**, présentée par M. Marcel Delépine.

La fréquence ν_a de NO_2 dans les complexes de coordination est supérieure à la fréquence ν_s, comme dans les dérivés nitrés organiques. Comparaison des données sur la structure des ions complexes fournies par les spectres de vibration et par l'analyse aux rayons X.

Le groupe NO_2 possède trois vibrations fondamentales, dont les valeurs sont sensiblement différentes, selon qu'il s'agit de l'ion NO_2^- ou d'un dérivé nitré organique. Dans le premier cas : $\delta_s \simeq 825\ \text{cm}^{-1}$, $\nu_a \simeq 1\,225\ \text{cm}^{-1}$, $\nu_s \simeq 1\,325\ \text{cm}^{-1}$ (1); dans le deuxième : $\delta_s \simeq 900\ \text{cm}^{-1}$, $\nu_a \simeq 1\,560\ \text{cm}^{-1}$, $\nu_s \simeq 1\,375\ \text{cm}^{-1}$ (2), (3). Ces vibrations existent aussi dans les spectres de diffusion et d'absorption de complexes minéraux contenant des groupes NO_2 coordonnés à un atome métallique. Elles sont seules actives dans la région spectrale de 800-1500 cm^{-1} si le complexe renferme seulement des groupes NO_2 ou, en outre, des atomes d'halogènes; nous considérerons principalement ici ces cas simples, qui se prêtent à une analyse détaillée des spectres de vibration.

Tétranitrites. — Dans le platine II et le palladium II tétranitrites, les atomes N sont disposés en carré autour de l'atome central (4). En solution, on peut s'attendre à ce que les actions mutuelles des groupes NO_2 orientent leurs plans normalement à celui du carré. La symétrie de l'ion complexe est alors D_{4h} (5); chacune des vibrations ν_s et δ_s doit donner, par couplage entre les quatre groupes NO_2, une vibration de type A_{1g}, une du type B_{1g}, une du type E_u (6); la vibration ν_a, une vibration du type E_g, une du type A_{1u} et une du type A_{2u}. Les vibrations g sont actives en diffusion, les vibrations u en absorption, à l'exception de A_{1u} inactive. On prévoit donc, entre 800 et 1500 cm^{-1}, cinq raies Raman et trois bandes infrarouges. [Ce dénombrement serait le même si les groupes NO_2 étaient coplanaires avec l'ensemble $Pt\text{-}N_4$, mais la vibration ν_a donnerait alors une vibration B_{2g}, une vibration A_{2g} (inactive) et une vibration E_u].

Les spectres du sel $Na_2[Pt(NO_2)_4]$ en solution dans l'eau (dans l'eau lourde pour l'absorption dans la région 800 cm^{-1}) s'accordent exactement avec les prévisions théoriques.

Diffusion	835	847	1 325	1 364	1 412
Type	B_{1g}	A_{1g}	B_{1g}	A_{1g}	E_g
Absorption	832	-	1 325	-	1 415
Type	E_u	-	E_u	-	A_{2u}

Le type A_{1g} des raies Raman est déterminé avec certitude par la polarisation. Pour les autres fréquences de diffusion, ainsi que pour les fréquences d'absorption, le choix entre les types possibles est déterminé comme on le verra ci-dessous.

Dans les cristaux monocliniques de $K_2[Pd(NO_2)_4]$ et de $K_2[Pt(NO_2)_4]$, le remplissage optimal conduit à orienter les plans des groupes NO_2 obliquement sur le plan PtN_4 ([7]). L'ion complexe ne possède plus qu'un centre de symétrie. On prévoit alors que chacune des trois vibrations fondamentales de NO_2 doit produire deux vibrations g symétriques par rapport au centre (actives en diffusion) et deux vibrations u antisymétriques (actives en absorption). Les cristaux de ces composés sont trop petits pour qu'on puisse étudier leur spectre de Raman; leur spectre infrarouge (poudres en suspension dans la vaseline ou l'hexachlorobutadiène) confirme les prévisions précédentes, chaque bande de la solution se dédoublant dans le cristal :

$K_2[Pt(NO_2)_4]$	838-844	1338-1348	1386-1393	1415-1440
$Na_2[Pd(NO_2)_4]$	832-838	1332-1344	1383-1393	≃1405-1430

Les spectres d'absorption qui précèdent ne permettent pas de distinguer les bandes dérivées de ν_s ou de ν_a. On y parvient en étudiant le composé $Ag[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$, dans lequel, à l'état solide, l'ion complexe a la symétrie D_4, les quatre groupes NO_2, situés en cis, ayant un axe binaire ([8]). Chacune des vibrations ν_s ou δ_s doit alors engendrer deux vibrations actives en diffusion (type A_1 et B_1) et une vibration active en absorption (type E); la vibration ν_a doit donner une raie de Raman (type B_2) et deux bandes infrarouges (types A_2 et E). Les cristaux, microscopiques et colorés, ne se prêtent pas à l'étude de la diffusion; mais ils donnent le spectre d'absorption suivant, abstraction faite des bandes dues à NH_3 :

$Ag[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$	842	1317	1385	1435

On peut donc attribuer sans ambiguïté la bande vers 1320 cm^{-1} à la vibration ν_s, les bandes vers 1400 cm^{-1} à ν_a.

Hexanitrites. — Les hexanitrites de Co, Rh, Ir ont une configuration octaèdrique; mais la symétrie binaire des groupes NO_2 ne permet pas à l'ion complexe de posséder la symétrie holoèdre du système cubique. La structure cristalline des sels de potassium $K_3[M(NO_2)_6]$ cubiques ([9]) montre que l'ion a la symétrie T_h. La vibration ν_s et la vibration δ_s de NO_2 donnent chacune, par couplage, deux raies de Raman (types A_g et E_g) et une bande infrarouge (type E_u); la vibration ν_a, une raie de Raman (type F_g) et une bande infrarouge (type F_u). En solution, la symétrie de l'ion complexe ne pourrait s'accroître que de façon statistique, si les groupes NO_2 pouvaient tourner librement autour des liaisons M-N,

ce que rendent improbables leurs actions mutuelles. Les résultats expérimentaux suivants s'accordent bien avec les prévisions théoriques :

K_3 [Co(NO_2)$_6$] cristal, absorption		833		1 332			1 400	
K_3 [Rh(NO_2)$_6$] » »		833		1 345			1 395	
K_3 [Ir (NO_2)$_6$] » »		830		1 337			1 385	
Na_3[Rh(NO_2)$_6$] solution	absorption	850		1 437			1 425	
	diffusion	832	847	1 322	1 380		1 406	
Na_3[Ir (NO_2)$_6$] solution, diffusion		835	846	1 327	1 370		1 408	
Types		E_g	E_u A_g	E_g	E_u	A_g	F_g	F_u

Le composé K_4 [Ni (NO_2)$_6$], considéré d'abord comme isomorphe des précédents, a été ensuite ([10]) reconnu rhomboédrique. L'ion complexe a la symétrie C_{3i} dans le cristal; les six groupes NO_2 se déduisent les uns des autres par les opérations de recouvrement de C_3 et par une inversion. On prévoit que chacune des trois vibrations fondamentales de NO_2 doit donner deux bandes infrarouges (type A_u et E_u). La vibration de plus haute fréquence ne donne pas, comme dans les spectres précédents, une bande bien localisée, mais une absorption lentement décroissante entre 1350 et 1500 cm^{-1}; mais les deux premières se dédoublent, conformément à la théorie.

K_4[Ni(NO_2)$_6$]	815	836	1 329	1 347

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) A. Tramer, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3546.

(2) J.-P. Mathieu et D. Massignon, *Ann. Phys.*, 16, 1941, p. 5.

(3) L. Bellamy, *Infrared spectra*, London, 1957.

(4) L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 1367.

(5) J.-P. Mathieu, *J. Chim. Phys.*, 36, 1939, p. 308.

(6) Les notations sont celles de G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra*, New-York, 1945.

(7) M. Poray-Kosic, *Dokl. Akad. Nauk. U. R. S. S.*, 58, 1947, p. 603; H. Lambot, *Bull. Soc. Sc. Liège*, 12, 1943, p. 463.

(8) A. Wells, *Z. Krist.*, 95, 1936, p. 74.

(9) M. Van Driel et H. Verweel, *Z. Krist.*, 95, 1936, p. 308.

(10) A. Ferrari, L. Cavalca et M. Nardelli, *Gaz. Chim. Ital.*, 81, 1951, p. 945.

(Laboratoire des Recherches physiques, Sorbonne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un chlorure basique de glucinium.* Note (*) de Mme **Léone Walter-Lévy** et M. **Jean Perrotey**, présentée par M. Paul Pascal.

L'existence à l'état solide du chlorure de glucinium $BeCl_2$, BeO, $5H_2O$ a été établie en appliquant la méthode des restes aux équilibres donnés par dissolution de la glucine anhydre dans les solutions de chlorure de glucinium.

Les équidistances réticulaires du sel basique et du sel neutre tétrahydraté $BeCl_2$, $4H_2O$ ont été déterminées.

Les précipitations basiques obtenues par évaporation à sec, dans diverses circonstances, des solutions aqueuses de chlorure de glucinium, contenant de la glucine en excès, ont des compositions variables auxquelles Atterberg (1) fit correspondre plusieurs sels basiques. D'après Parsons et Robinson (2) il s'agissait de solutions solides de sel neutre et d'hydroxyde, et non de composés définis.

Les chlorures basique et neutre de glucinium étant solubles dans l'eau et l'alcool, ne peuvent être séparés de leurs solutions par lavage. Nous avons, par suite, essayé de les obtenir en équilibre avec les solutions de sel neutre et de glucine, de manière à appliquer la méthode des restes. L'évolution des phases solides simplement pressées entre des papiers filtres, a été suivie par des diagrammes de diffraction de rayons X, obtenus par transmission à l'aide du rayonnement K_α du cuivre.

La glucine pure a été préparée à partir du carbonate basique commercial. Celui-ci a été dissous dans l'acide chlorhydrique à environ 6 moles/l à l'ébullition, l'hydroxyde a été ensuite précipité par l'ammoniaque à pH 9-10, lavé à l'eau ammoniacale bouillante, dissous dans une solution concentrée de carbonate d'ammonium. La liqueur obtenue, étendue au double, donne, par ébullition, un carbonate basique qui, lavé à l'eau, séché à 100°, calciné à 600°, fournit un oxyde pur, susceptible de se dissoudre facilement dans les solutions chlorhydriques.

Cette opération a été effectuée, à l'ébullition, dans de l'acide à 12 moles/l, contenu dans un récipient muni d'un agitateur magnétique et d'un réfrigérant à reflux.

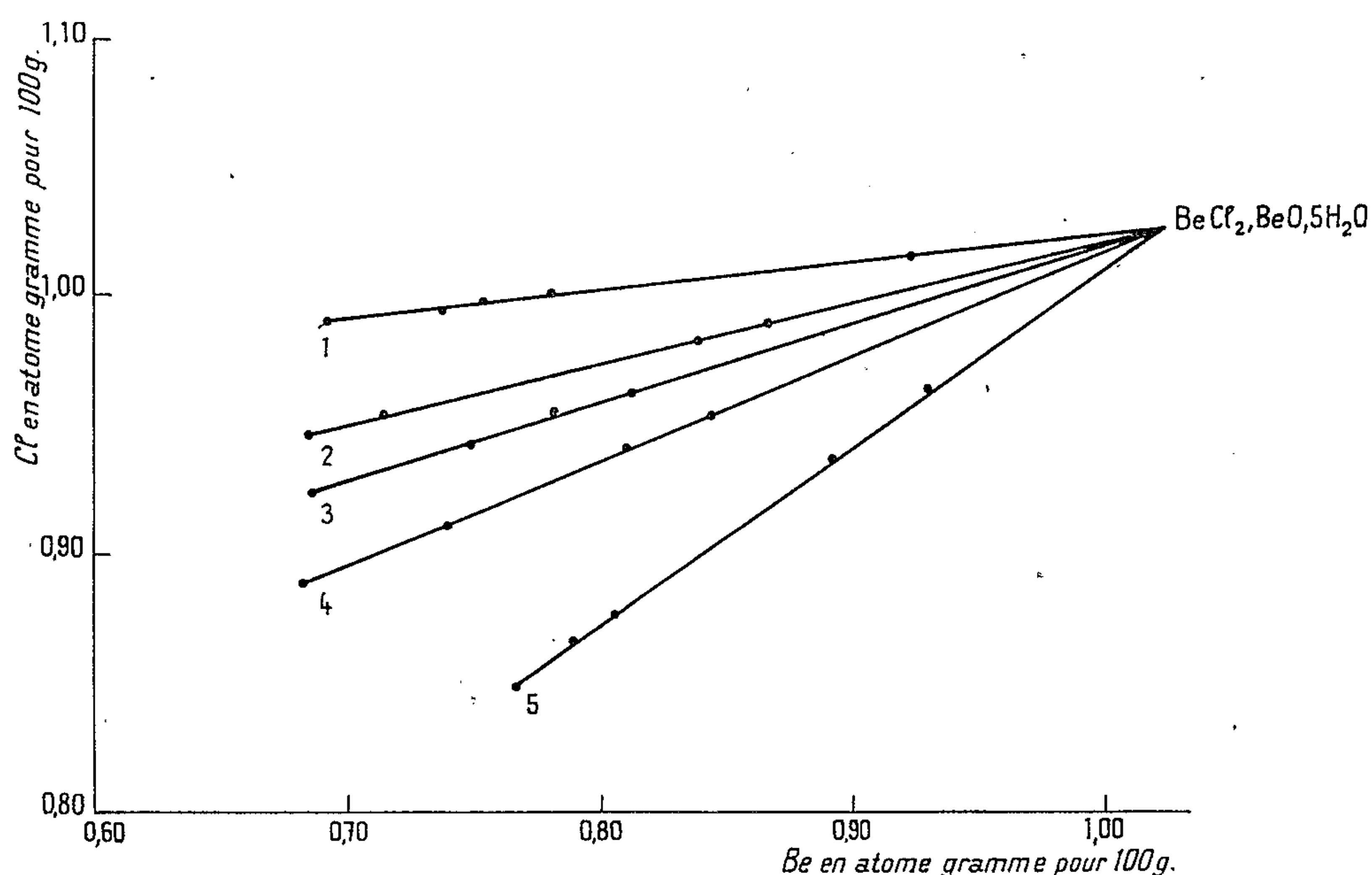
Les solutions obtenues, maintenues à température constante, en vase clos, au-dessous de 100°, se conservent; à 125° et au-dessus, la glucine anhydre précipite.

Évaporées à l'air libre, à 75°, ces solutions perdent de l'eau et de l'acide chlorhydrique quelle que soit leur composition initiale. Lorsque leur concentration atteint 5 moles de $BeCl_2$ et 3 de BeO pour 1 000 g, des cristaux commencent à se former.

Si le système est alors refroidi, agité et maintenu 24 h à la température ordinaire, la précipitation se poursuit et donne une masse très visqueuse

de cristaux et de solution. Après homogénéisation par malaxage dans un mortier et agitation dans un flacon fermé, les prélèvements pour méthode des restes ont été dissous dans l'eau et analysés gravimétriquement. Le chlore a été dosé sous forme de chlorure d'argent, le glucinium précipité par l'ammoniaque et l'hydroxyde obtenu transformé en oxyde par calcination. L'eau a été évaluée par différence. Les résultats analytiques ont permis de tracer la droite 1 représentée sur le graphique.

Toutes les droites obtenues de cette manière coïncident, accusant une composition fixe pour la liqueur mère et pour les cristaux. Il apparaît aussi que ces derniers sont plus basiques que la solution.



Afin de former un faisceau de droites des restes nous avons ajouté au mélange de solide et de liqueur mère, des quantités d'eau variées. La dissolution partielle des cristaux modifie la composition de la solution, et de nouveaux équilibres s'établissent ([3]). Les droites 2, 3, 4, 5 ont pu être tracées; elles concourent, ainsi que la droite 1, en un point d'abscisse et d'ordonnée égales à 1,026, ce qui permet d'attribuer au sel basique la formule $BeCl_2$, BeO, 5 H_2O, qu'on peut écrire, Be, Cl, OH, $(H_2O)_2$, tant que la structure de ce composé n'est pas établie.

Nous avons pu préparer le tétrahydrate $BeCl_2$, 4 H_2O, sous forme de cristaux longs de 2 à 3 cm, selon la méthode de Cupr et Salansky ([4]), en faisant barboter du gaz chlorhydrique dans une solution de sel neutre et en évaporant la liqueur obtenue en présence d'acide sulfurique, sous pression réduite, pendant un mois.

Une droite de restes relative au mélange de cristaux et de solution, passe par le point représentatif du sel neutre. Les cristaux hygroscopiques

analysés directement, après séchage entre des papiers filtres, répondent à peu près à la composition théorique du tétrahydrate, ayant respectivement comme rapports stœchiométriques de Cl et H_2O à Be 1,96 et 4,11. Un diagramme de rayons X caractéristique a pu être obtenu, en un temps de pose de 45 mn.

Les spectres du sel basique et du sel neutre ne contiennent aucune des raies de la glucine anhydre ou hydratée, comme le montre la comparaison des équidistances réticulaires et des intensités correspondantes données ci-dessous, avec les déterminations faites antérieurement sur l'oxyde [5] et l'hydroxyde [6].

$BeCl_2$, BeO, $5H_2O$: 7,10 m; 5,72 f; 3,83 m; 3,76 FF; 3,55 f; 3,13 F; 3,01 f; 2,95 fff; 2,85 fff; 2,66 fff; 2,62 fff; 2,53 fff; 2,51 m; 2,48 F; 2,46 fff; 2,35 ff; 2,32 ff; 2,30 m; 2,26 fff; 2,17 fff; 2,12 ff; 2,10 fff; 2,07 f; 2,06 fff; 2,00 fff; 1,97 ff; 1,93 fff; 1,91 ff; 1,89 fff; 1,76 fff; 1,60 fff; 1,59 ff; 1,57 fff; 1,54 fff; 1,51 ff; 1,48 fff; 1,45 ff; 1,44 fff; 1,42 fff; 1,33 fff; 1,32 fff; 1,30 fff; 1,25 ff; 1,24 fff.

$BeCl_2$, $4H_2O$: 6,82 fff; 5,72 fff; 4,99 ff; 4,59 fff; 4,20 fff; 4,01 fff; 3,79 f; 3,69 F; 3,60 m; 3,55 F; 3,33 FF; 3,26 fff; 3,21 ff; 3,18 f; 3,11 ff; 3,02 ff; 3,00 ff; 2,95 ff; 2,87 FF; 2,81 ff; 2,75 ff; 2,72 fff; 2,68 fff; 2,55 FF; 2,53 f; 2,48 ff; 2,46 ff; 2,42 f; 2,39 fff; 2,35 ff; 2,33 fff; 2,31 ff; 2,28 ff; 2,25 ff; 2,24 fff; 2,22 f; 2,20 f; 2,14 fff; 2,12 ff; 2,11 fff; 2,09 ff; 2,06 fff; 2,03 fff; 2,02 fff; 2,01 ff; 1,98 ff; 1,96 fff; 1,94 fff; 1,92 ff; 1,91 fff; 1,89 ff; 1,86 f; 1,84 f; 1,81 fff; 1,80 fff; 1,77 fff; 1,75 ff; 1,73 ff; 1,72 fff; 1,69 ff; 1,67 ff; 1,62 ff; 1,61 fff; 1,59 ff; 1,58 fff; 1,55 ff; 1,54 fff; 1,51 fff; 1,47 ff; 1,42 ff; 1,41 fff; 1,37 fff; 1,35 ff; 1,32 fff; 1,29 fff; 1,26 ff; 1,23 ff.

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) K. ATTERBERG, *Svenska Vet. Akad. Handl.*, 12, 1875, p. 51.

(2) PARSONS et ROBINSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 28, 1906, p. 567.

(3) La quantité respective de cristaux et de liqueur mère initiale peut aussi être variée. En ajoutant des solutions de sel neutre au lieu d'eau, nous avons pu obtenir un second sel basique dont la formule n'a pas encore été établie.

(4) CUPR et SALANSKY, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 176, 1928, p. 241.

(5) J. D. HANAWALT, H. W. RINN et L. K. FREVEL, *Ind. Eng. Chem.*, 10, nº 9, 1938, p. 477.

(6) FRICKE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 178, 1929, p. 400.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la décomposition catalytique de l'oxyde de carbone en présence de fer.* Note (*) de MM. **Jacques Hui** et **André Boullé**, présentée par M. Georges Chaudron.

La séparation des processus qui interviennent dans l'action de l'oxyde de carbone sur le fer a été réalisée. L'activité catalytique du fer est augmentée lorsqu'il est préparé sous faible pression d'hydrogène ou soumis à une carburation préalable avec formation de Fe_2C.

Il est connu que la décomposition de l'oxyde de carbone en présence de fer, selon la réaction $2\,CO \rightleftharpoons CO_2 + C$, est toujours accompagnée de la formation des carbures Fe_2C et Fe_3C et que la vitesse de cette réaction varie en même temps que la composition des phases solide et gazeuse se modifie [1], [2]. Dans une Note antérieure [3], nous avons signalé que la réduction de l'oxyde ferrique, dans des conditions déterminées, permettait d'obtenir des fers présentant une grande réactivité. Le but de cette nouvelle étude était de comparer ces mêmes échantillons de fer au cours de leur réaction avec l'oxyde de carbone.

L'oxyde ferrique résulte de la précipitation du nitrate ferrique par l'ammoniaque; il est séché à 80° puis réduit par l'hydrogène à diverses températures. L'oxyde de carbone provient de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide formique. Les réductions et les décompositions sont faites dans un appareil à circulation de gaz, de volume connu ($V_0 = 970$ ml) comportant une trompe à chute de mercure, un dispositif de mesure des pressions et un tube laboratoire placé lui-même dans un four. Pour chaque essai on utilise 300 mg de fer, et la pression initiale est $p_{iCO} = 710$ mm.

Deux séries d'expériences ont été effectuées :

1° La variation de la pression p en fonction de la température θ a été suivie au cours de chauffages suivant une loi linéaire : 140°/h. Sur la courbe I (*fig.* 1), $p = f(\theta)$, tracée dans le cas du fer réduit à $\theta_r = 300°$, trois phénomènes sont mis en évidence :

a. à 100° ($\Delta_1 p$), formation probable de fer carbonyle;

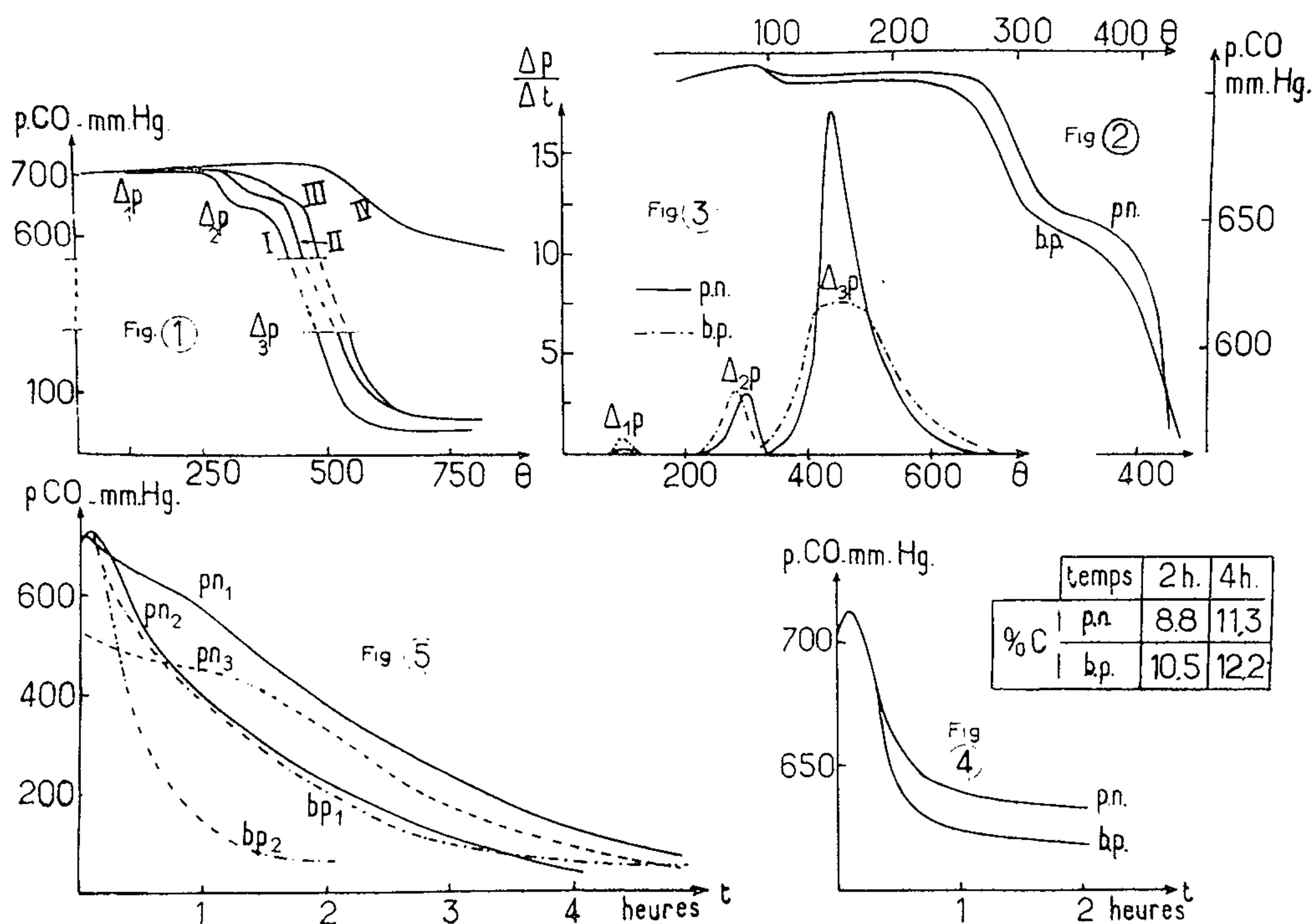
b. de 250 à 300° ($\Delta_2 p$), formation de Fe_2C, vérifiée par l'examen des diagrammes X des produits trempés.

c. de 360 à 550° ($\Delta_3 p$), décomposition de l'oxyde de carbone qui devient très lente lorsque la pression p_{CO} est inférieure à 50 mm; les diagrammes X indiquent la formation de Fe_3C; les phases solides en présence à 550° sont : Fe_α, Fe_3C et du carbone mal cristallisé (bande 002 diffuse du graphite).

La séparation des différents processus de la réaction de l'oxyde de carbone sur le fer a donc été réalisée et d'autant plus nettement que le fer a été préparé à des températures plus basses (*fig.* 1, courbe I, $\theta_r = 300°$; II, 400°; III, 500°; IV, 620°). Il en résulte que le métal est profondément modifié par la carburation lorsque la décomposition de CO commence; de

plus, la transformation $Fe_2C \rightarrow Fe_3C$ s'effectue alors que la décomposition de CO se poursuit.

Nous avons montré antérieurement la grande réactivité du fer préparé sous faible pression d'hydrogène; ce fait est confirmé — du moins pour les températures $\theta < 350^\circ$ — par l'examen des courbes (*fig.* 2) relatives à des fers réduits à 300°, la pression initiale d'hydrogène étant, soit voisine de la pression normale p. n. = 700 mm, soit plus basse b. p. = 170 mm. Sur la courbe (b. p., *fig.* 2) les variations de pression $\Delta_1 p$ et $\Delta_2 p$ de l'oxyde de carbone ont lieu plus tôt et sont plus accentuées en présence de l'échantillon de fer (b. p.).



2° La variation de la pression a été suivie au cours de chauffages isothermes à des températures θ_i fixées après examen de la courbe des vitesses apparentes de réaction $\Delta p/\Delta t$ en fonction de la température θ (*fig.* 3). Cette courbe est tracée en mesurant sur la courbe $p = f(\theta)$ (*fig.* 2) les valeurs de Δp pour des intervalles successifs $\Delta\theta = 24^\circ$, soit $\Delta t = 10$ mn, la loi de chauffe étant linéaire. Aux températures θ_i choisies : 300, 410 et 485°, les vitesses apparentes sont élevées pour chaque catalyseur [Fe (p. n.) et Fe (b. p.) déjà utilisés] et pour chaque étape : carburation et décomposition. Le four est réglé à θ_i puis mis en place autour du tube laboratoire, la pression initiale de CO est p_i CO = 710 mm.

A 300° (*fig.* 4) la diminution de pression — plus importante pour le fer (b. p.) par suite de sa grande réactivité — devient lente et sensiblement linéaire après 1 h environ. Les diagrammes X des produits trempés à différentes époques révèlent uniquement la présence de Fe_2C. La teneur

en carbone : C/Fe + C, qui est de 9,7 % pour Fe_2C, a les valeurs indiquées (*fig.* 4).

A 410° (*fig.* 5, courbes pn_1 et bp_1) et à 485° les courbes présentent une inflexion qui correspond, pour l'ensemble des phénomènes, à un ralentissement; celui-ci est accentué si l'oxyde de carbone agit uniquement à la température initiale θ_i; pour cela, le fer (p. n.) préparé à 300° est chauffé sous vide jusqu'à θ_i puis on introduit brutalement l'oxyde de carbone contenu dans un ballon (V_1 = 2 000 ml) en dérivation sur le circuit des gaz; l'équilibre de pression s'établit immédiatement (*fig.* 5, pn_3).

Ces expériences mettent également en évidence les différentes étapes de la réaction de l'oxyde de carbone sur le fer; elles confirment la grande activité des fers (b. p.) qui persiste lorsque les expériences sont répétées; après une première décomposition, alors que la pression $p_{CO} < 50$ mm, on laisse refroidir le tube laboratoire, puis on introduit l'oxyde de carbone pour rétablir la pression initiale $p_{iCO} = 710$ mm, enfin on remet en place le four maintenu à la température θ_i de l'expérience.

L'examen des diagrammes X des produits obtenus après quatre cycles montre que :

1° les fers (p. n.) ont donné naissance au carbure Fe_3C et à du carbone mal cristallisé (raie 002 large et floue du graphite);

2° les fers (b. p.) se sont transformés en un mélange de Fe_2C et de carbone mal cristallisé; la stabilité de Fe_2C formé dans ces conditions peut être due à la plus grande réactivité du fer réduit sous basse pression d'hydrogène.

La décomposition de l'oxyde de carbone est beaucoup plus rapide, au moins au début du chauffage, lorsque le fer a subi une carburation préalable. Des échantillons de fer ont été maintenus 20 h à 290° dans un courant de CO; après ce traitement les teneurs en carbone sont C/Fe + C = 17 % pour des fers (p. n.) et 12 % pour des fers (b. p.); les diagrammes X ne présentent que les raies de Fe_2C. Les décompositions de l'oxyde de carbone ont été faites à 410° (*fig.* 5); la comparaison des courbes $pn_1 — pn_2$ d'une part, $bp_1 — bp_2$ d'autre part, montre l'influence de la carburation des fers sur leur activité catalytique; cette influence est encore plus marquée pour le fer préparé sous basse pression d'hydrogène.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) P. L. WALKER, J. F. RAKSZAWSKI et G. R. IMPERIAL, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 133.

(2) A. N. BASHKIROV, E. V. KAMZOLKINA et B. KAGAN, *Trudy Inst. Nefti. S. S. S. R.*, 12, 1958, p. 213.

(3) J. HUI et A. BOULLÉ, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 283.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du magnésien du bromovératrole sur l'acétone et la dichloro-1.3 acétone.* Note (*) de Mme **Élisabeth Matarasso-Tchiroukhine**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le magnésien du bromovératrole réagit sur l'acétone et la dichloro-1.3 acétone pour conduire au (diméthoxy-3.4 phényl) diméthylcarbinol et au dichloro-1.3 (diméthoxy-3'.4'-phényl)-2 propène-1. Ce dernier par la mobilité de son chlore allylique se prête à un certain nombre de synthèses; en particulier, il réagit sur le malonate d'éthyle monosodé pour donner : le chloro-1 (diméthoxy-3'.4'-phényl)-2 dicarbétoxy-4.4 butène-1.

L'utilisation du tétrahydrofuranne anhydre (THF) comme solvant réactionnel permet de préparer aisément avec un très bon rendement, le magnésien du bromovératrole [1] qui se présente comme une matière première fertile pour un certain nombre de composés dérivés du vératrole. En particulier, le magnésien du bromovératrole réagit, dans des conditions bien déterminées sur les cétones aliphatiques, l'acétone et la dichloro-1.3 acétone, en conduisant, suivant le cas, soit au carbinol tertiaire, soit au composé éthylénique résultant de la déshydratation du carbinol :

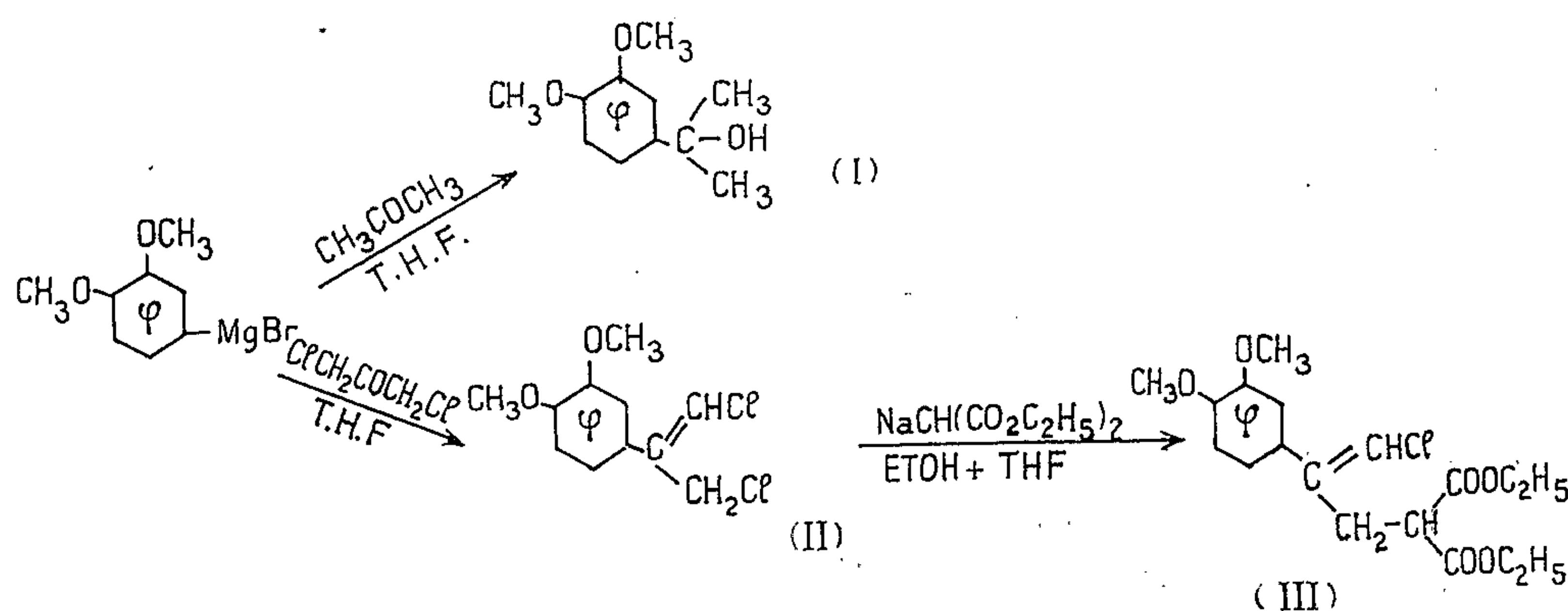
Le mode opératoire est le suivant : A une solution du magnésium du bromovératrole, préparé à partir de 0,5 mol-g de bromovératrole, dans du tétrahydrofuranne anhydre, 200 ml, on ajoute lentement en agitant énergiquement une solution de la cétone, 0,2-0,25 mol-g, dans du tétrahydrofuranne anhydre, 50-100 ml; le mélange réactionnel étant refroidi [2], soit par un bain de glace dans le cas de l'acétone, soit à — 10°, par un bain de glace et de sel, dans le cas de la dichloro-1.3 acétone [3]. Après l'addition de la cétone [4], l'agitation est maintenue une heure supplémentaire; le mélange réactionnel, abandonné une quinzaine d'heures au repos, à 0°, est versé sur de la glace, le magnésien décomposé par NH_4Cl et la matière organique extraite avec du benzène. Les solutions benzéniques réunies sont lavées à l'eau jusqu'à neutralité des eaux de lavage et séchées rapidement sur NA_2SO_4. Après distillation du solvant sous pression réduite, le fractionnement du résidu conduit au vératrole, au bromovératrole, en faible quantité, et aux dérivés cherchés. Les composés suivants ont été ainsi obtenus :

1° (*Diméthoxy-3.4 phényl*)- *diméthylcarbinol* (I). — $É_{0,75}$ 118-120°; aiguilles prismatiques incolores (éther de pétrole) F 67-68°; Rdt 70 % par rapport à la cétone mise en jeu. *Analyse* : $C_{11}H_{16}O_3$; calculé %, C 67,40; H 8,23; trouvé %, C 67,1; H 8,26. Le carbinol (F 78°, $É_7$ 140° et $É_{13}$ 155°) a été préparé par A. Béhal et M. Tiffeneau [5] par action du vératrate d'éthyle sur l'iodure de méthylmagnésium : les auteurs n'indiquent pas le rendement.

2° *Dichloro*-1.3 (*diméthoxy-3'.4'-phényl*)-2 *propène* (II). — Liquide visqueux, jaune paille, $É_{0,5}$ 129-132°; correspondant vraisemblablement au mélange des deux isomères possibles, il cristallise dans l'éther de pétrole

sous forme d'aiguilles prismatiques incolores, F 57-58°; Rdt 28 %, par rapport à la cétone mise en jeu. *Analyse* : $C_{11}H_{12}Cl_2O_2$; calculé %, C 53,49; H 4,90; Cl 28,71; trouvé %, C 53-,6; H 4,96; Cl 28,4.

Une décomposition très importante, parfois même totale du dérivé, est observée au cours de la distillation.



Le propène (II) obtenu par action du magnésien du bromovératrole sur la dichloro-1.3 acétone possède un chlore vinylique peu mobile et un chlore allylique mobile; en effet, un seul chlore réagit avec le dérivé sodé du malonate d'éthyle pour donner avec un rendement de 30 %, le *chloro*-1 (*diméthoxy*-3'.4'-*phényl*)-2 *dicarbéthoxy*-4.4 *butène*-1 (III) qui est un produit jaune paille visqueux, $É_1$ 189°, I_R 1,531-1,532 à 15°,6. *Analyse* : $C_{18}H_{23}O_6Cl$; calculé %, C 58,35; H 6,26; Cl 9,57; trouvé %, C 58,2; H 5,93; Cl 9,64.

(*) Séance du 12 février 1962.

(1) E. Matarasso-Tchiroukhine, *Ann. Chim.*, 13e série, 3, 1958, p. 405.

(2) Le magnésien du bromovératrole cristallise au refroidissement.

(3) La dichloro-1.3 acétone a été préparé par oxydation chromique de la dichlorhydrine du glycérol, $ClCH_2CHOHCH_2Cl$, suivant la méthode indiquée par J. B. Conant et O. R. Quayle (6).

(4) Il est important d'introduire la cétone dans le magnésien; l'opération en sens inverse donne des résultats très médiocres.

(5) A. Béhal et M. Tiffeneau, *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, 3, 1908, p. 732.

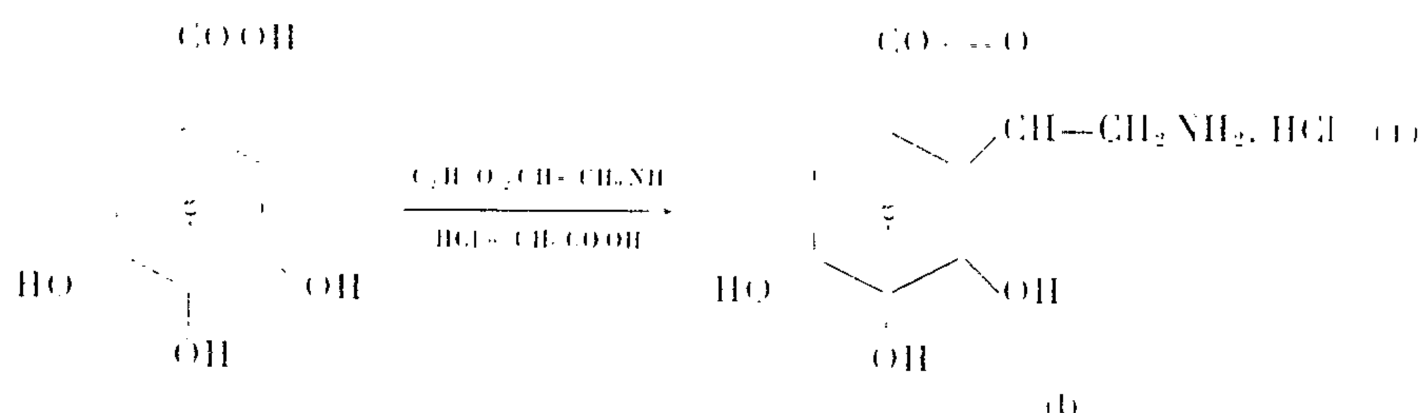
(6) J. B. Conant et O. R. Quayle, *Organic Syntheses*, Collective, I, p. 211.

(*Laboratoire de Chimie organique II, Sorbonne.*)

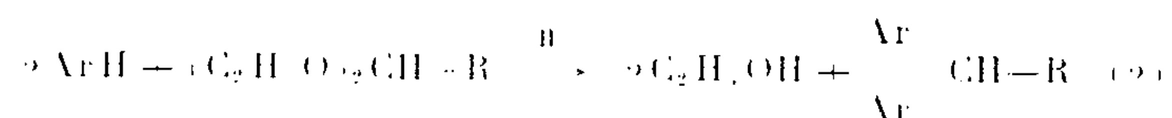
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation des acétals sur l'acide gallique : étude du produit obtenu avec le chloracétal diéthylique.* Note (*) de M. **Raymond Quelet**, Mme **Colette Broquet** et Mlle **Marie-Françoise Touré**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le chloracétal diéthylique réagit sur l'acide gallique en milieu acétochlorhydrique en donnant le bis-α, α-(trihydroxy-2.3.4 carboxy-6 phényl) β-chloroéthane dont on a étudié le comportement au cours des réactions de méthylation et de déchlorhydratation.

On sait que l'acide gallique se condense avec l'aminoacétal diéthylique sous l'action de l'acide chlorhydrique et en milieu acétique (1) pour donner le chlorhydrate de l'acide aminoéthylolgallique qui s'isole sous la forme lactonique (I) et est utilisé en pharmacie sous le nom de « salvamine » :



Il s'agit là d'une réaction très particulière car, d'une façon générale, par condensation d'un acétal quelconque et de l'aminoacétal lui-même avec un phénol, ou un éther phénolique, on n'obtient que les dérivés des gem-diarylalcanes correspondants :



Il était par suite intéressant de rechercher si l'acide gallique se comportait de la même façon vis-à-vis des autres acétals. L'étude que nous avons entreprise dans ce but nous a montré que les monohalogénoacétals traités dans les mêmes conditions que l'aminoacétal se condensent toujours avec deux molécules d'acide gallique, suivant l'équation (2), sans qu'il soit possible d'isoler le trihydroxycarboxyphénylhalogénoéthanol correspondant au premier stade de la réaction. La présente Note se rapporte à la condensation du chloracétal qui fournit le bis-α, α-(trihydroxy-2.3.4 carboxy-6 phényl) β-chloroéthane (II) et à l'étude des produits obtenus à partir de ce dernier au cours des réactions de méthylation et de déchlorhydratation.

Le mode opératoire qui a permis de réaliser cette condensation dans les meilleures conditions est le suivant :

On agite, à température ambiante, une suspension de 121 g d'acide gallique (0,71 mole) dans un mélange de 100 g de chloracétal (0,65 mole),

1750 ml d'acide acétique, 575 ml d'acide chlorhydrique concentré et 175 ml d'eau. Au bout de 72 h d'agitation la solution devient limpide et l'on considère la réaction comme terminée. On élimine les acides par distillation sous pression réduite. Le solide blanc qui précipite est recristallisé dans l'eau et fond à 218° (Rdt 60 %).

Analyse : $C_{16}H_{13}O_{10}Cl, H_2O$ (II), calculé %, C 47,10; H 3,64; Cl 8,48; trouvé %, C 47,31; H 3,87; Cl 8,11.

La méthylation des fonctions phénoliques a été réalisée selon la méthode de Willstätter et Parnas ([2]) qui consiste à faire tomber goutte à goutte une solution aqueuse de soude dans une solution méthanolique renfermant le phénol et le sulfate de méthyle. Nous avons utilisé des quantités stœchiométriques des différents réactifs pour éviter le départ du chlore.

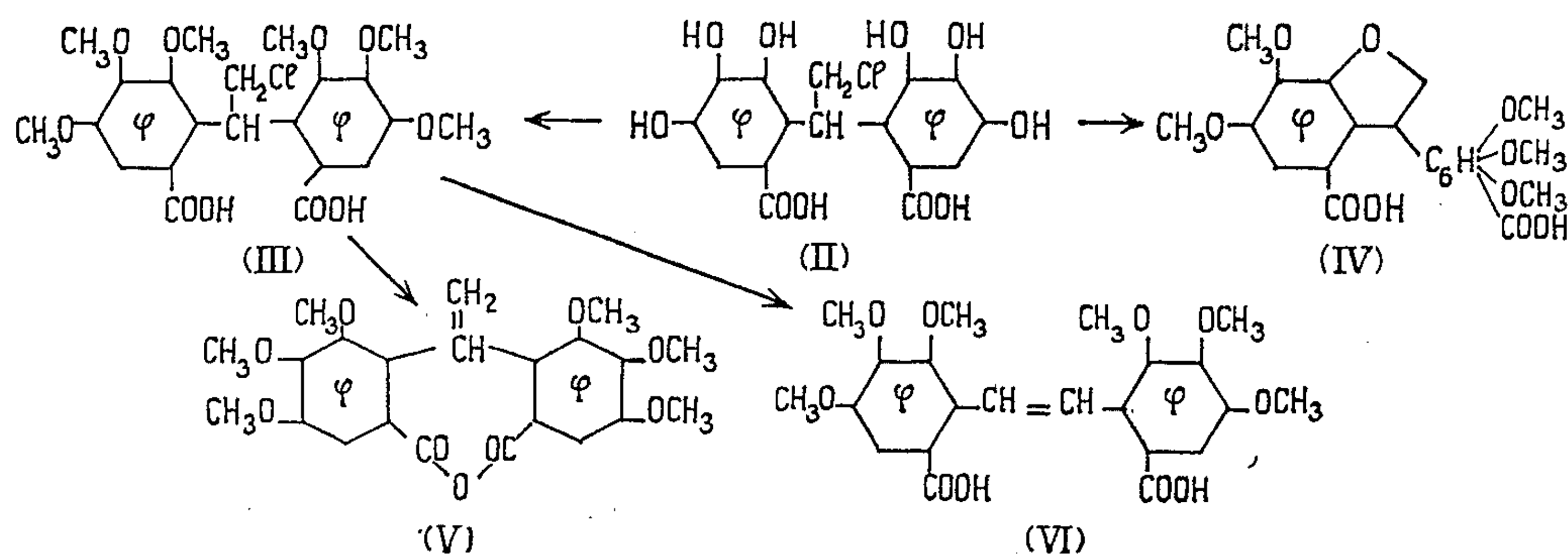
Nous avons obtenu des résultats différents suivant les conditions opératoires :

— A froid (0°), le bis-α, α.-(triméthoxy-2.3.4 carboxy-6 phényl) β-chloroéthane se forme avec un rendement de 65 %. Purifié par chromatographie (éluant : éther), il fond à 162°.

Analyse : $C_{22}H_{25}O_{10}Cl$, calculé %, C 54,49; H 5,20; trouvé %, C 54,28; H 4,93.

— En laissant le mélange réactionnel s'échauffer lors de l'addition de la soude, mais en ne dépassant pas 50°, une réaction secondaire se produit conduisant au (triméthoxy-2'.3'.4' carboxy-6' phényl)-3 diméthoxy-6-7 carboxy-4 coumaranne (IV). F 87°.

Analyse : $C_{21}H_{22}O_{10}$, calculé %, C 58,11; H 5,11; trouvé %, C 58,31; H 5,69.



La déchlorhydratation du bis-α,α. (triméthoxy-2.3.4 carboxy-6 phényl) β-chloroéthane a été effectuée par action de la potasse alcoolique et par chauffage dans la collidine bouillante.

La potasse alcoolique à 30 %, à l'ébullition pendant 3 h, conduit au bis-α, α-(triméthoxy-2.3.4 carboxy-6 phényl) éthylène attendu qui se présente sous forme d'anhydride interne (V). F 192° (alcool et eau).

Analyse : $C_{22}H_{22}O_9$, calculé %, C 61,39; H 5,16; trouvé %, C 61,29; H 5,78.

L'hydrolyse de cet anhydride, réalisée en vue de reformer le di-acide, provoque en plus une déméthylation partielle et conduit à un dérivé dihydroxylé (F 169°) qui est vraisemblablement le bis-α, α-(hydroxy-2 diméthoxy-3.4 carboxy-6 phényl) éthylène.

Analyse : $C_{20}H_{20}O_{10}$, H_2O, calculé %, C 54,79; H 5,06; trouvé %, C 55,02; H 5,34.

Par oxydation de l'anhydride, on obtient l'hexaméthoxy-2.3.4-2'.3'.4' carboxy-6 benzophénone. F 188°. (Il y a décarboxylation partielle.)

Analyse : $C_{20}H_{22}O_9$, calculé %, C 59,10; H 5,46; trouvé %, C 59,31; H 5,45.

Sel d'hydrazinium de la dinitro-2.4 phénylhydrazone. F 212°.

Analyse : $C_{32}H_{32}O_{16}N_8$, calculé %, N 14,29; trouvé %, N 14,93.

Par chauffage de (III) dans la collidine, la déchlorhydratation s'accompagne de la transposition habituelle qui fournit le bis-α, β-(triméthoxy-2.3.4 carboxy-6 phényl) éthylène (VI). F 137°.

Analyse : $C_{22}H_{24}O_{10}$, calculé %, C 58,93; H 5,40; trouvé %, C 59,06; H 5,01.

Ce dernier fixe aisément une molécule d'hydrogène en donnant le bis-α β-(triméthoxy-2.3.4 carboxy-6 phényl) éthane, F 110°; et se coupe par ozonolyse en acide triméthoxy-3.4.5 phtalique (F 176°), déjà obtenu par Alimchandani et Meldrum [4] (F 175-176°).

(*) Séance du 19 février 1962.

[1] O. HINSBERG, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 56, 1923, p. 852 et 60, 1927, p. 1914.

[2] WILLSTÄTTER et PARNAS, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 40, 1907, p. 1410.

[3] STOERMER et KAHLERT, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 34, 1901, p. 1810.

[4] ALIMCHANDANI et MELDRUM, *J. Chem. Soc.*, 117, 1920, p. 964.

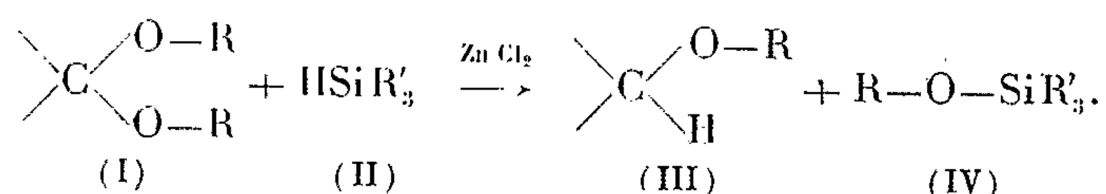
(Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie organique II.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle application des hydrogénosilanes en Chimie organique : passage de la fonction acétal à la fonction éther oxyde.* Note (*) de MM. **Émile Frainnet** et **Christian Esclamadon**, présentée par M. Marcel Delépine.

A notre connaissance, aucune réaction entre acétals et hydrogénosilanes n'a été mentionnée antérieurement à notre travail (1).

L'un de nous (2) avait observé l'halogénation facile des silanes par l'éther chlorométhylique. Ces résultats nous ont incités à rechercher si les acétals pouvaient réagir avec les hydrogénosilanes; nous avons observé qu'effectivement une réaction intervient quand on opère en présence d'un catalyseur tel que le chlorure de zinc.

Avec les acétals non cycliques d'aldéhydes ou de cétones aliphatiques, aromatiques ou cyclohexaniques, l'action d'un trialcoylhydrogénosilane conduit à la formation d'un éther oxyde et d'un alcoxysilane suivant le schéma

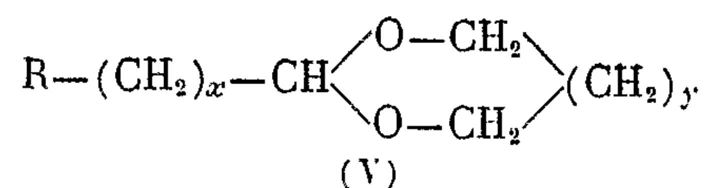


Les rendements obtenus sont intéressants et, en choisissant convenablement l'hydrogénosilane, l'éther oxyde (III) formé peut même être isolé dans un état de pureté parfois difficilement accessible par d'autres méthodes.

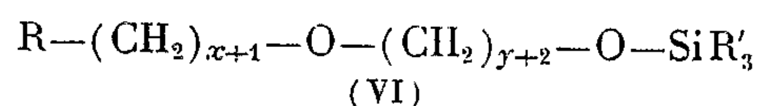
Dans la pratique, nous avons utilisé essentiellement trois hydrogénosilanes : le triméthyl, le triéthyl et le tripopylsilane; le triphénylsilane ne semble pas convenir. L'hydrogénosilane est surtout choisi en fonction des températures d'ébullition des produits présents en fin de réaction, de façon à faciliter les fractionnements.

Nous noterons que les acétals s'altèrent par chauffage prolongé en présence de chlorure de zinc; il peut y avoir formation d'un oxyde d'ényle, par désalcoxylation, et même de résines. Dans la série d'essais effectués, l'intervention d'une désalcoxylation ne s'est manifestée que dans le cas de l'acétal diméthylique de l'orthométhylcyclohexanone.

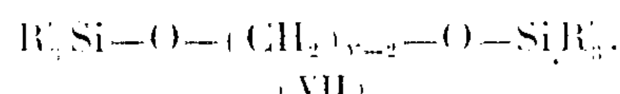
Avec les acétals cycliques



deux types de dérivés peuvent être obtenus : un éther oxyde trialcoylsiloxylé,



et un composé bis (trialcoylsiloxylé),



Selon la nature de l'acétal cyclique (V), la réaction évolue plus facilement soit vers (VI) soit vers (VII). Avec R = H, $x = 0$, $y = 1$, le dérivé (VI) se forme aisément : avec $R = C_6H_5$, $x = 0$, $y = 0$, c'est le composé (VII); avec R = H, $x = 1$, $y = 0$ ou 1, il y a dualité et, suivant les proportions d'hydrogénolisane, on obtient plus ou moins de (VII).

Les dérivés (VII) ne semblent dus ni à une double scission de l'acétal initial, ni à une simple scission de (VI) par l'hydrogénosilane. De telles réactions entraîneraient la formation d'hydrocarbures que nous n'avons jamais isolés. Dans le cas du méthyl-2 dioxa-1.3 cyclopentane nous n'avons d'ailleurs pas réussi à transformer, dans les conditions habituelles, le dérivé (VI) en composé (VII); d'autre part nous avons observé, paradoxalement à première vue, avec cet acétal, qu'un excès de triéthylsilane favorise la formation de dérivé monosilicié (VI) tandis qu'un défaut de triéthylsilane augmente la proportion de dérivé silicié (VII). Parallèlement lorsqu'on isole un dérivé (VII), on observe la formation de résines. Les résultats précédents peuvent être l'indice, pour la formation de (VII), de l'intervention d'un mécanisme réactionnel impliquant des structures intermédiaires de type polyacétal.

Nous noterons, d'autre part, qu'au cours de ce travail nous avons fréquemment préparé, pour des recoupements de structures, des alcoxysilanes par action directe, en présence de chlorure de zinc, des hydrogénosilanes sur les alcools ou glycols.

Acétals non cycliques. — L'acétal et l'hydrogénosilane sont pris en proportions équimoléculaires et le chlorure de zinc dans la proportion de 5 à 10 % en mole.

Diméthoxyméthane, triéthylsilane, $ZnCl_2$, 10 % en mole, 50 h reflux → (Rdt 73,5 %) triéthylméthoxysilane et oxyde de méthyle caractérisé par chromatographie gazeuse et spectrographie infrarouge.

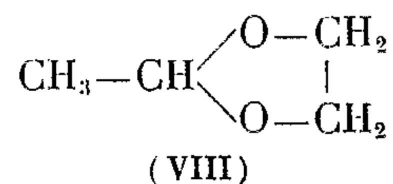
Diéthoxy-1.1 éthane, triéthylsilane, $ZnCl_2$, 5 % en mole, 25 h reflux → (Rdt 84,5 %) oxyde d'éthyle et triéthyléthoxysilane.

Phényldiéthoxyméthane, triéthylsilane, $ZnCl_2$, 5 % en mole, 90 h à 110° → (Rdt 66 %, fractionnement avec colonne efficace) oxyde d'éthyle et de benzyle et triéthyléthoxysilane.

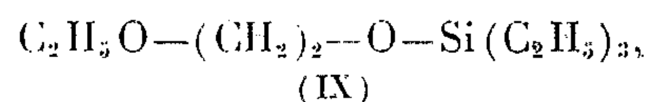
Diéthoxy-1.1 cyclohexane, 0,3 mole, triméthylsilane, 0,4 mole, $ZnCl_2$ 0,02 mole autoclave 22 h à 100° → (Rdt 60 %) oxyde d'éthyle et de cyclohexyle, triméthyléthoxysilane et un peu de triméthylchlorosilane.

Méthyl-1 diméthoxy-2.2 cyclohexane, tripropylsilane, $ZnCl_2$, 5 % en mole, 70 h à 140° → méthyl-1 méthoxy-2 cyclohexane souillé d'un peu de dérivé non saturé éliminé par action d'une solution de $KMnO_4$; finalement Rdt 50 % en éther oxyde précédent et tripropylméthoxysilane.

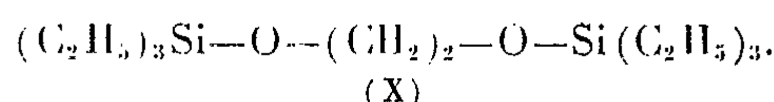
Acétals cycliques. — Méthyl-2 dioxa-1.3 cyclopentane,



1,0 mole, triéthylsilane, 0,5 mole, $ZnCl_2$, 0,025 mole, 140 h à 120° → 27 g (Rdt 26,5 %) de



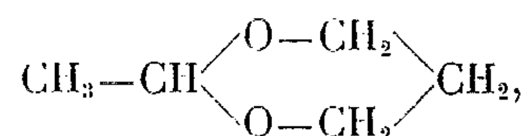
et 33 g (Rdt 22,8 %) de



En prenant 0,2 mole de (VIII) et 0,5 mole de triéthylsilane on obtient 17,5 g (Rdt 43 %) de (IX) et 3,5 g (Rdt 6 %) de (X).

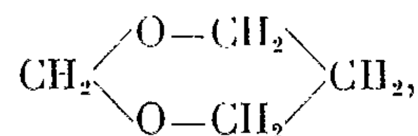
Avec 0,2 mole de (VIII) et 0,2 mole de triéthylsilane on isole 12,5 g (Rdt 30,6 %) de (IX) et 10 g (Rdt 17,2 %) de (X).

Méthyl-2 dioxa-1.3 cyclohexane,



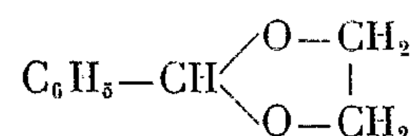
0,2 mole, triéthylsilane, 0,4 mole, $ZnCl_2$, 0,04 mole, 120 h à 120° → 22 g (Rdt 50 %) de $C_2H_5O—(CH_2)_3—OSi(C_2H_5)_3$ et 10 g (Rdt 16,5 %) de $[(C_2H_5)_3Si—O(CH_2)]_2CH_2$.

Dioxa-1.3 cyclohexane,



0,2 mole, triéthylsilane, 0,4 mole, $ZnCl_2$, 0,04 mole, 50 h à 130° → 28 g (Rdt 68,5 %) de $CH_3—O—(CH_2)_3—O—Si(C_2H_5)_3$; on n'a pas isolé de dérivé du type (VII).

Phényl-2 dioxa-1.3 cyclopentane,



0,1 mole, triéthylsilane, 0,21 mole, $ZnCl_2$, 0,011 mole, 140 h à 120° → 23,3 g (Rdt 80 %) de (X); on n'a pas isolé de dérivé du type (VI).

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) É. Frainnet, R. Calas et A. Bazouin, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1480.

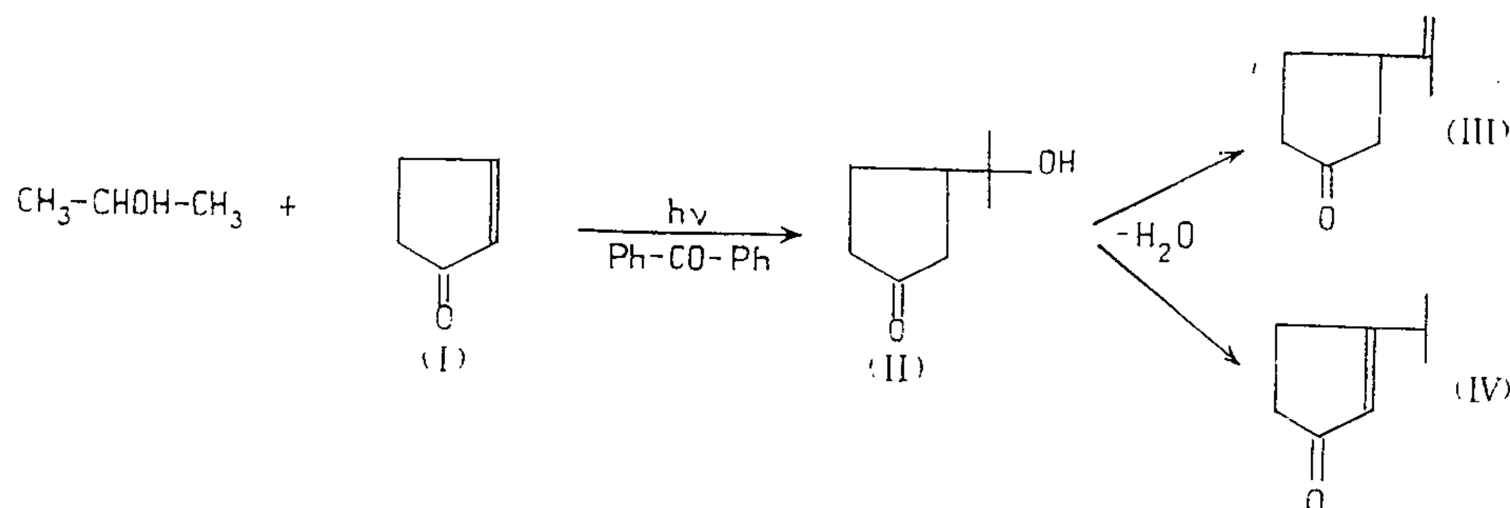
(2) É. Frainnet et Chr. Fritsch, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 596.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition photochimique sensibilisée de l'isopropanol aux cétones α, β-éthyléniques.* Note (*) de MM. **Michel Pfau**, **Raymond Dulou** et **Michel Vilkas**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'irradiation de la cyclopentène-2 one dans l'isopropanol en présence de benzophénone a permis une addition en β, du radical diméthylhydroxyméthyle (CH_3—ĊOH—CH_3). Dans les mêmes conditions, l'isophorone fixe le radical diphénylhydroxyméthyle (Ph—ĊOH—Ph) dérivant de la benzophénone.

Nous avons étudié précédemment ([1]), ([2]) quelques additions photochimiques sensibilisées des alcools aux acides α, β-insaturés, selon la réaction découverte par Schenck et coll. ([3]). Il nous est apparu intéressant d'étendre ce type de réaction à d'autres molécules insaturées conjuguées. Les temps d'irradiation, avec notre appareillage, sont de l'ordre de 24 à 48 h ([4]).



Par irradiation à 35° d'une solution 0,3 M de cyclopentène-2 one (I) dans l'isopropanol en présence de benzophénone (0,055 M) nous avons obtenu un produit d'addition (II), $C_8H_{14}O_2$, $É_{0,05}$ 84-86°, avec un rendement de 53,5 %.

Par déshydratation de (II) avec l'acide *p*-toluènesulfonique dans le benzène à reflux, les cétones (III) et (IV) ont été obtenues dans un rapport de 1 : 1,4 respectivement, déterminé par chromatographie gazeuse.

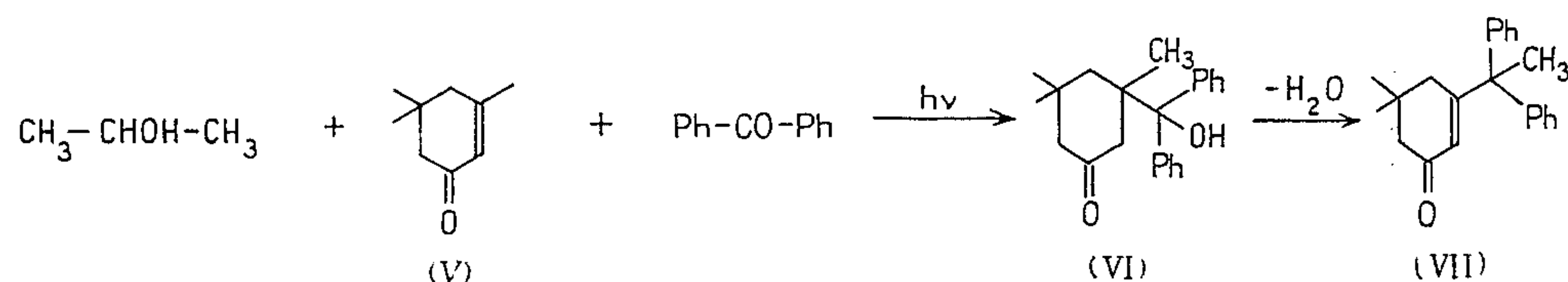
Lors d'un autre essai avec le même réactif dans le toluène, le rapport a passé à 1 : 8,5 mais le rendement global en produits déshydratés a été abaissé. Ces deux cétones éthyléniques ont été séparées à l'aide d'un appareil à distillation à bande tournante. (III), $C_8H_{12}O$, $É_{14}$ 95°, spectre infrarouge semblable à celui indiqué par Naves ([5]), dinitro-2,4 phénylhydrazone orange F 120,5-121°,5. (IV), $C_8H_{12}O$, $É_{13}$ 97°,5, dinitro-2,4 phénylhydrazone carmin F 151-152°.

La formation du composé (IV) représente une alcoylation en β d'une cétone α, β-éthylénique réalisée en deux étapes.

Lors d'un essai similaire d'irradiation comportant une concentration 2,5 fois plus élevée de cyclopentène-2 one, le rendement en (II) est abaissé et l'on isole en petite quantité une substance supplémentaire, $C_{10}H_{12}O_2$,

F 129-130°. Il s'agit vraisemblablement d'un dimère de la cyclopentène-2 one.

L'irradiation du système isophorone (V), benzophénone, isopropanol ne nous a pas permis d'isoler le produit d'addition attendu. Plus de la moitié de l'isophorone a été retrouvée inchangée. Par contre le composé (VI), $C_{22}H_{26}O_2$, F 151-151°,5, dinitro-2,4 phénylhydrazone F 99-101°, s'est formé avec un rendement de 26 % basé sur la benzophénone.



L'existence des radicaux diphénylhydroxyméthyles (Ph—ĊOH—Ph) qui sont supposés participer au mécanisme habituel ([6]), ([7]) est ainsi nettement mise en évidence; il apparaît que dans ce cas ce sont eux qui s'additionnent sur la double liaison plutôt que les radicaux diméthylhydroxyméthyles (CH_3—ĊOH—CH_3).

Le dérivé (VI) a été déshydraté par l'acide *p*-toluènesulfonique dans le toluène à reflux avec transposition du groupe méthyle pour donner (VII), $C_{22}H_{24}O$, F 144-145°, dinitro-2.4 phénylhydrazone F 206-207°.

Les structures de (VI) et (VII) sont confirmées par leurs spectres de résonance magnétique nucléaire qui seront décrits en détail dans une prochaine publication.

Nous avons également observé l'addition photochimique de l'isopropanol à la pentène-2 one en présence de benzophénone, avec un faible rendement. Avec l'oxyde de mésityle ainsi qu'avec l'hexène-3 one-2, les chromatographies gazeuses des produits de réaction montrent la présence de plusieurs composés. Dans des conditions analogues, avec la méthylvinylcétone, on ne peut éviter sa polymérisation et aucun produit d'addition 1 : 1 n'est isolé. En ce qui concerne la carvone on en récupère la majeure partie après 72 h d'irradiation dans les mêmes conditions. Enfin un produit de réaction avec la diméthyl-4,4 cyclohexène-2 one n'a pas été identifié.

A notre connaissance, les composés (II), (IV), (VI) et (VII) n'avaient pas été décrits antérieurement.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) R. DULOU, M. VILKAS et M. PFAU, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 429.
(2) M. PFAU, R. DULOU et M. VILKAS, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2189.
(3) G. O. SCHENCK, G. KOLTZENBURG et H. GROSSMANN, *Angew. Chem.*, 69, 1957, p. 177.
(4) L'appareillage utilisé a été décrit dans (1).
(5) Y.-R. NAVES, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1372.
(6) G. O. SCHENCK, W. MEDER et M. PAPE, *Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, 2nd, Geneva, 29, 1958, p. 352.
(7) J. N. PITTS, Jr., R. L. LETSINGER, R. P. TAYLOR, J. M. PATTERSON, G. RECKTENWALD et R. B. MARTIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1068.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les tétraarylborures alcalins : obtention des phényl-tri-(α-naphtyl) borures de sodium et de lithium.* Note (*) de MM. **Jean Rabiant, Jean Renault** et **Jean-Albert Gautier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le tétraphénylborure de sodium précipite de nombreuses molécules organiques basiques; cependant, la solubilité de certains tétraphénylborures d'amines est trop élevée pour fonder une méthode de dosage. Les auteurs ont préparé et étudié les phényl-tri-(α-naphtyl)borures de sodium et de lithium qui donnent avec ces mêmes molécules des sels beaucoup plus insolubles.

Les dérivés triarylés du bore forment avec les organométalliques des complexes, $(Ar_4B)^-$ Mé$^+$, Mé désignant le métal, le plus souvent stables. Ainsi Wittig [1] a isolé le tétraphénylborure de sodium qui précipite quantitativement quelques cations minéraux (K^+, NH_4^+, ...) et maintes molécules organiques basiques qui trouvent dans cette propriété les bases d'une méthode de dosage [2]. Toutefois, certains tétraphénylborures d'amines, trop solubles, échappent à cette possibilité [3].

Dans l'espoir d'améliorer le pouvoir précipitant du réactif de Wittig, nous avons tenté la préparation, d'ailleurs délicate, de molécules de même type à restes arylés plus lourds. Dans cette Note, nous décrirons l'obtention des phényl-tri-(α-naphtyl) borures alcalins : C_6H_5-(α-$C_{10}H_7)_3$B Mé.

En opposant en milieu benzénique (ébullition 24 h sous atmosphère d'azote) le tri-(α-naphtyl) bore (0,1 mol) au phénylsodium préparé par action du sodium (0,01 at) sur le diphénylmercure (0,005 mol), nous avons obtenu, après décantation du mercure, un précipité de phényl-tri-(α-naphtyl) borure de sodium; on peut le purifier en additionnant de benzène sa solution éthérée; la distillation de l'éther sous pression réduite entraîne la précipitation du sel de sodium et après trois cristallisations le produit peut être tenu pour pur (Rdt 60 %).

Bore : trouvé, 2,18 %; calculé pour $C_{36}H_{26}B$ Na, 2,20 %; P. M. (dosage protométrique) : trouvé, 497; calculé, 492,5.

Cette méthode étant longue et peu pratique, nous avons substitué au phénylsodium le phényllithium facile à préparer en grande quantité à partir du bromobenzène et du lithium. Ce phényllithium en solution éthérée est ajouté au tri-(α-naphtyl) bore en solution benzénique, molécule à molécule et à la température ordinaire. Le phényl-tri-(α-naphtyl) borure de lithium précipite aussitôt et est essoré après 15 mn de contact. Le sel fraîchement préparé et cristallisé trois fois dans les conditions précédentes conduit aux résultats analytiques attendus :

Bore : trouvé, 1,48 %; calculé pour $C_{36}H_{26}B$ Li, 1,47 %; P. M. : trouvé, 472; calculé, 476,4.

Il paraît toutefois souillé de traces d'impuretés alcalines qui s'opposent à sa stabilité; nous l'avons donc transformé en sel de sodium. A cet effet, le phényl-tri-(α-naphtyl) borure de lithium encore impur est soumis à des

traitements répétés par une solution saturée de chlorure ou de sulfate de sodium : le sel de sodium moins soluble précipite et est alors purifié comme précédemment (Rdt 65 %).

Le phényl-tri-(α-naphtyl) borure de sodium se présente sous la forme d'un sel incolore, insoluble dans le benzène, l'éther de pétrole, le chloroforme, soluble dans l'alcool, l'acétone, l'éther éthylique et l'eau, moins toutefois que le sel de lithium correspondant. Il ne s'altère pas à l'air à condition de le maintenir à l'abri de la lumière. Sa solution aqueuse est stable pendant une quinzaine de jours (flacons bruns) lorsque le pH est voisin de 7. En solution dans l'acétonitrile, le phényl-tri-(α-naphtyl) borure de sodium présente un spectre ultraviolet caractérisé par la présence de maximums aigus; ils sont situés à 295,5, 308 et 322,5 mμ; leur coefficient d'extinction moléculaire est respectivement de 20 200, 15 400 et 6 900. [Ces maximums, plus proches du visible et beaucoup plus intenses que ceux du tétraphénylborure de sodium ([4]) promettent un dosage spectrophotométrique plus pratique.]

En solution acide le phényl-tri-(α-naphtyl) borure de sodium se dégrade comme le tétraphénylborure ([5]), d'autant plus rapidement que le pH est plus petit. Il donne, d'une part du benzène et du naphtalène, mis en évidence par chromatographie en phase gazeuse, d'autre part de l'acide dinaphtylborinique caractérisé sous forme d'ester de l'éthanolamine : $(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2BOCH_2CH_2NH_2$; F 201° ([6]); on observe aussi la formation d'une petite quantité d'anhydride de ce même acide jusqu'alors inconnu : $[(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2B]_2O$; F 199°.

Le phényl-tri-(α-napthyl) borure de sodium possède un pouvoir précipitant comparable à celui du tétraphénylborure de sodium : il précipite les ions NH_4^+, K^+, Cs^+, Rb^+, Ag^+, Pb^{++}, Hg^{++}, Fe^{+++}, et les dérivés organiques basiques; ces phényl-tri-(α-naphtyl) borures sont beaucoup plus insolubles que les dérivés correspondants du tétraphénylborure. En particulier, le réactif précipite quantitativement à la concentration de 1 mg pour 10 ml des amines de faible poids moléculaire comme la monométhylamine, la diméthylamine, l'éthylamine, la *n*-propylamine et la morpholine, l'éphédrine, la boldine, etc., avec lesquelles le tétraphénylborure de sodium donne des sels totalement ou partiellement solubles.

Nous poursuivons actuellement l'étude d'autres tétraarylborures alcalins.

(*) Séance du 26 février 1962.

([1]) G. Wittig et P. Raff, *Ann. Chem.*, 573, 1951, p. 195.
([2]) J.-A. Gautier, J. Renault et F. Pellerin, *Ann. Pharm. fr.*, 15, 1956, p. 337.
([3]) D. Letteron, *Thèse Doctorat Université (Pharmacie)*, Paris, 1961.
([4]) J.-A. Gautier, J. Renault et J. Rabiant, *Ann. Pharm. fr.*, 17, 1959, p. 401.
([5]) R. Neu, *Arch. Pharm.*, 292, 1959, p. 437.
([6]) R. L. Letsinger et N. Remes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2469.

(*Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formation d'éthers mixtes par action de sulfates sur les alcools.* Note de Mlle **Germaine Lagrange** et MM. **Pierre Mastagli** et **Georges Cheverry**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs montrent que, par simple chauffage d'un mélange de sulfate d'alcoyle SO_4R_2 et d'alcool R'OH, on obtient les éthers correspondants.

Erlenmeyer, en 1872, avait préparé de l'éther par action du sulfate d'éthyle avec de l'alcool éthylique [1]. Depuis ce temps-là, aucun auteur n'a étudié la formation d'éther par cette méthode. Tous préconisent de passer par l'intermédiaire de l'alcoolate de sodium, ce qui est étonnant, étant donné que les rendements ne sont pas supérieurs en milieu alcalin et qu'il est plus simple de travailler en milieu neutre ou acide.

Dans ce travail, nous avons étudié la formation d'éther mixte spécialement à partir de sulfate de méthyle ou de sulfate d'éthyle et d'un alcool.

Méthode. — Dans un ballon à distiller, on chauffe très doucement le mélange de sulfate d'alcoyle et d'alcool. On laisse distiller les éthers formés jusqu'au moment où le thermomètre, en tête de colonne, indique 100°. Il distille à ce moment de l'eau.

On traite séparément les deux parties : celle qui a distillé (A) et celle qui reste dans le ballon (B).

(A) redistillé avec soin contient l'éther léger symétrique attendu et l'éther mixte prévu. On remarquera que l'éther symétrique ne se forme qu'à l'état de traces.

(B) lavé à l'eau contient l'éther symétrique composé de radicaux lourds.

Nous avons résumé dans un tableau les résultats obtenus.

Alcool.	Sulfate.	Éthers obtenus.			
Propylique...	Méthyle	Méthylpropyléther	55,5 %	Dipropyléther	5,6 %
Butylique....	»	Méthylbutyléther	51 »	Dibutyléther	10 »
Heptylique..	»	Méthylheptyléther	54 »		
Propylique...	Éthyle	Éthylpropyléther	85 »	Dipropyléther	traces
Butylique....	»	Éthylbutyléther	55 »	Dibutyléther	10 %

Remarques. — 1. Quand on arrête le chauffage, on constate que le milieu réactionnel est très fortement acide. Cette acidité est due à la formation de sulfate acide d'alcool qui, en fait, est le catalyseur de cette réaction.

2. Par action du sulfate de méthyle ou du sulfate d'éthyle sur un alcool, il se fait surtout de l'éther mixte. Les éthers symétriques ne se forment qu'en très petites quantités.

3. Lorsque l'alcool est voisin du radical alcoyle du sulfate (propylique, sulfate d'éthyle), le rendement en éther mixte est très élevé (85 %) alors que, dans tous les autres cas, il est voisin de 50 %. Nous avons préparé

par cette méthode l'éther ordinaire, et nous avons eu un rendement de 99 %.

4. Dans le cas de l'alcool heptylique, on récupère une bonne partie de l'alcool qui passe sous forme d'azéotrope avec l'eau.

5. Les éthers ont toujours une légère odeur de SO_2 et les résines résiduelles abondantes doivent être constituées en majeure partie de mercaptans.

(¹) ERLENMEYER, *Liebigs Annalen der Chemie*, 162, 1872, p. 380.

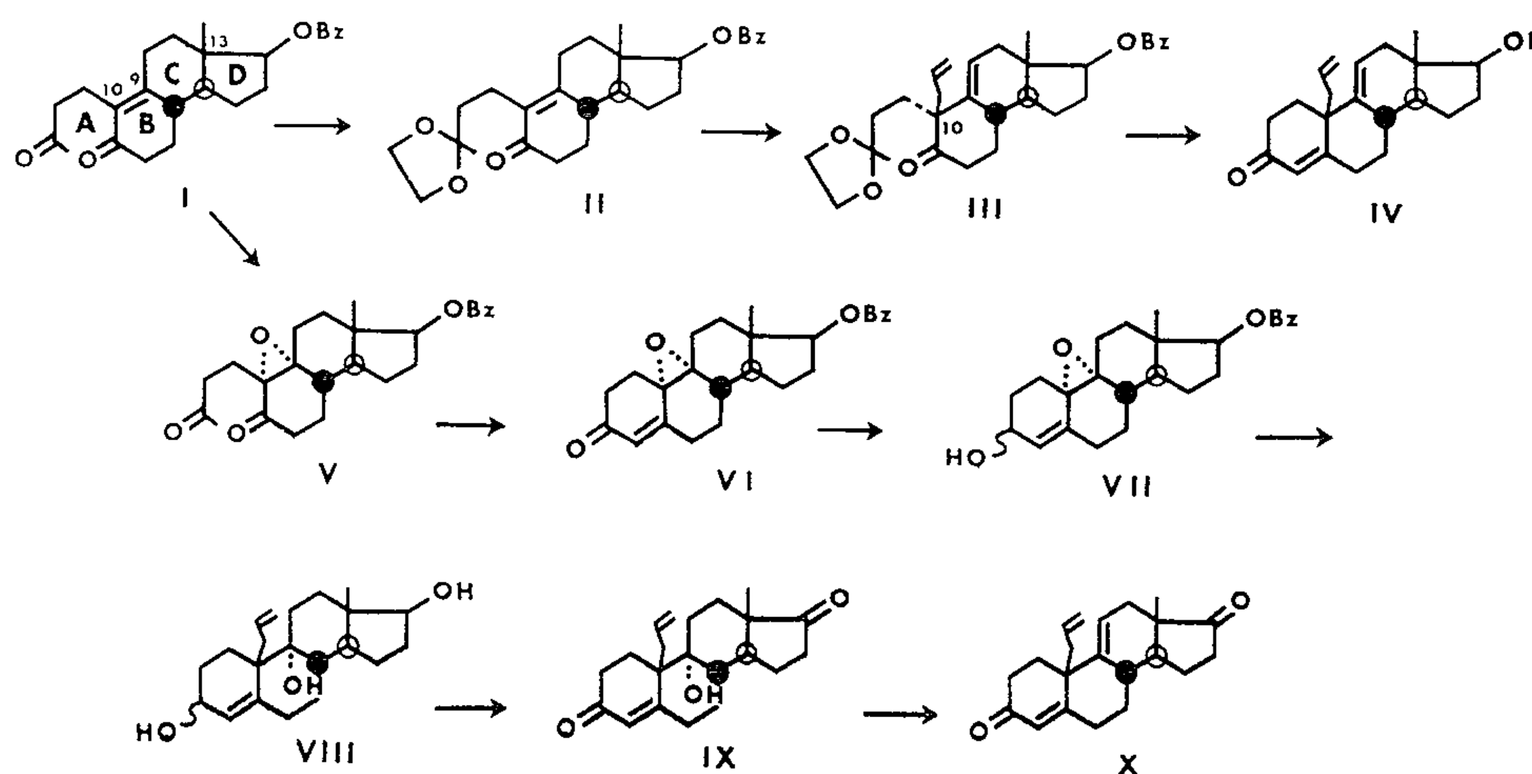
(Institut Catholique, rue Cassette, Paris 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Allylation angulaire en 10 lors de la synthèse totale stéroïde.* Note de MM. **Gérard Nominé**, **Robert Bucourt** et **André Pierdet**, présentée par M. Léon Velluz.

L'allylation directe d'un intermédiaire tricyclique, avant fermeture du noyau A, conduit à la 10 β-allyl 9(11)-déhydro-nor-testostérone. Un mode de préparation indirecte, mais plus favorable, met en jeu l'attaque β d'un 9 α, 10 α-époxyde stéroïde par le bromure d'allylmagnésium.

Pour accéder à une forte proportion d'isomère présentant le centre quaternaire 10 en configuration naturelle, il est nécessaire, lors de la synthèse totale stéroïde de type divergent A ← [BC → D] (1), d'introduire d'abord l'amorce du cycle A (I) puis le méthyle angulaire (2). C'est ainsi que nous avons pu décrire la méthylation sélective de la cétone tricyclique (II), qui a ouvert finalement la voie vers divers stéroïdes : 9(11)-déhydrotestostérone, adrénostérone, cortisone (3).

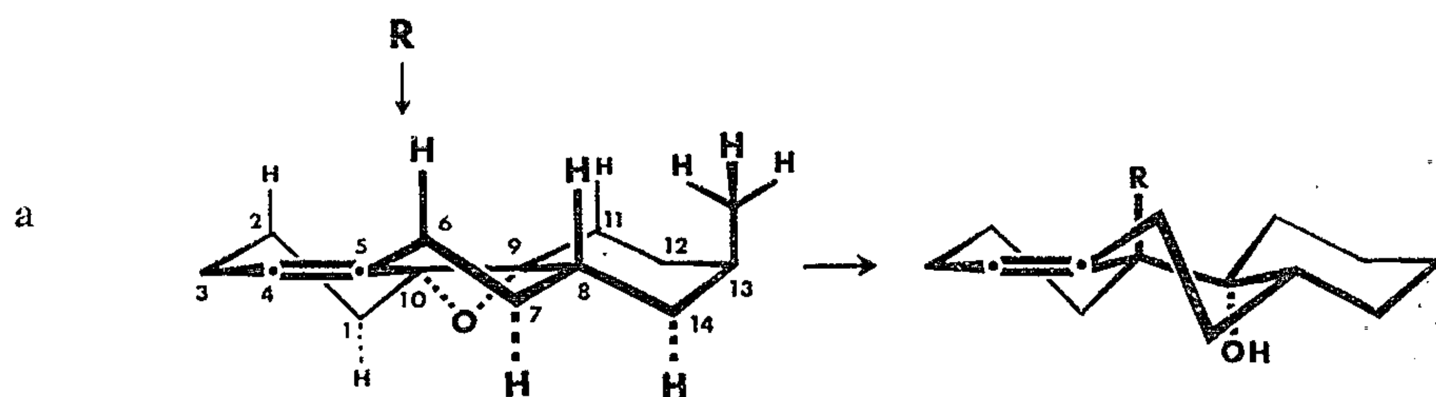
En vue d'aboutir à des homologues angulaires en 10 comparables aux homologues en 13 précédemment décrits (4), nous avons cherché, lors de nouvelles expériences, à réaliser l'allylation directe de la cétone (II). Le produit issu de la réaction (III, F 128°, $[\alpha]_D + 60°$ en méthanol) a pu être cyclisé comme prévu en 10 β-allyl 9(11)-déhydro-nor-testostérone (IV, F 130°, $[\alpha]_D + 105°$ en éthanol). Cependant, pour élargir ce domaine de recherches, il nous a paru intéressant d'étudier un autre mode de transformation.



a. A cet égard, l'ouverture trans-diaxiale des époxydes cyclaniques par le réactif de Grignard s'est présentée très favorablement.

La double liaison 9-10 de la cétone (I) a pu être époxydée directement par l'acide perphtalique, malgré sa conjugaison avec le carbonyle. Le rendement dépasse 65 % en époxyde (V, F 139°, $[\alpha]_D$ + 114° en chloroforme). Après cyclisation en milieu alcalin, la configuration 9 α-10 α de l'époxyde a été d'abord établie par diffraction aux rayons X (5), puis confirmée par dichroïsme circulaire (6). Cette cyclisation est effectuée en 15 h par agitation de l'époxyde (V) en solution dans 80 vol de dioxane à 3 % d'eau contenant une partie d'acétate de potassium et 0,3 partie de potasse. Le rendement dépasse 70 % en cétone éthylénique (VI, F 174°, $[\alpha]_D$ + 114° en méthanol).

a



L'attaque nucléophile de l'époxyde 9 α-10 α (VI) joue dès lors sur sa face β. Elle porte préférentiellement sur le carbone 10 qui conduit à un état de transition pré-chaise (schéma *a*) (7). Ainsi, la condensation du bromure d'allylmagnésium, après réduction en 3 par l'hydroborure, fournit à partir de l'hydroxyépoxyde (VII, F 204°, $[\alpha]_D$ + 116° en éthanol) l'allyltriol (VIII). La réaction de Grignard est réalisée en ajoutant une solution éthérée de bromure d'allylmagnésium à l'hydroxyépoxyde (VII) en solution dans 10 vol de tétrahydrofuran. Après dilution par un excès de benzène, on porte à 80° en 1 h puis effectue les traitements usuels. On recueille ainsi avec un rendement voisin de 50 % l'allyltriol (VIII, F 180°, $[\alpha]_D$ + 95° en méthanol).

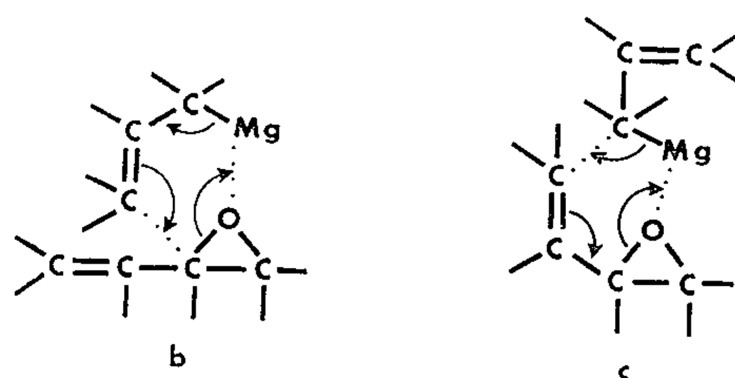
Après oxydation des hydroxyles secondaires en 3 et en 17 (IX, F 200°, $[\alpha]_D$ + 135° en méthanol), l'hydroxyle tertiaire en 9 a été éliminé par déshydratation. Cette réaction, rendue délicate par la tendance des composés de ce type à la rétroaldolisation (8), a pu être effectuée au reflux du benzène à l'aide du chlorure de zinc anhydre.

On sépare finalement, avec un rendement de 80 %, le 3.17-dioxo 10 β-allyl 4.9(11)-estradiène (X, F 120°, $[\alpha]_D$ + 216° en éthanol), identique au dérivé obtenu par oxydation du produit issu de l'allylation directe (IV).

b. Malgré les résultats très favorables ici enregistrés, la méthode d'alcoylation en 10 β par réaction de Grignard sur un époxyde ne semble pas toutefois pouvoir être étendue aux radicaux saturés. Déjà, selon nos essais, l'action de l'iodure de méthylmagnésium révèle une déviation qu'on peut attribuer à une attaque 1-4 de l'époxyde éthylénique.

La réaction normale semble donc bénéficier, dans les expériences qui font l'objet de la présente Note comme dans le cas des esters insaturés (9),

de la tendance des magnésiens allyliques à réagir par leur propre transfert hexagonal (*b*) plutôt que par un transfert intéressant le système conjugué (*c*).



(1) L. VELLUZ, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1643.

(2) G. STORK, H. J. E. LOEWENTHAL et P. C. MUKHARJI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 501; L. B. BARKLEY, W. S. KNOWLES, H. RAFFELSON et Q. E. THOMPSON, *Ibid.*, 78, 1956, p. 4111.

(3) L. VELLUZ, G. NOMINÉ, J. MATHIEU, E. TOROMANOFF, D. BERTIN, R. BUCOURT et J. TESSIER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1293; L. VELLUZ, G. NOMINÉ et J. MATHIEU, *Angew. Chem*, 72, 1960, p. 725.

(4) L. VELLUZ, G. NOMINÉ, R. BUCOURT, A. PIERDET et P. DUFAY, *Tetrahedron Letters*, 1961, p. 127.

(5) C. AYPHASSORHO et M. LEGRAND, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 684.

(6) M. LEGRAND, R. VIENNET et J. CAUMARTIN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2378.

(7) J. VALLS et E. TOROMANOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 758.

(8) C. G. BERGSTROM et R. M. DODSON, *Chem. and Ind.*, 1961, p. 1530.

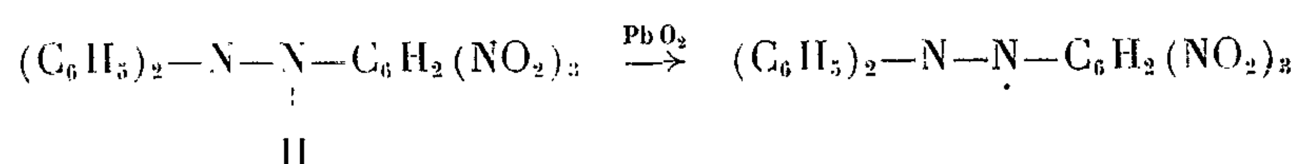
(9) J. MUNCH-PETERSEN, P. M. JORGENSEN et S. REFN, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 1955.

(*Centre de Recherches Roussel-Uclaf, Paris, 7e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation et de purification du diphényl-*1.1 *picryl-*2 *hydrazyl.* Note (*) de MM. **Thierry Laederich** et **Philippe Traynard**, transmise par M. Louis Néel.

La préparation du diphénylpicrylhydrazyl à partir de l'amine correspondante se fait par oxydation au dépend de l'oxygène de l'air, même en présence d'un solide réputé oxydant. Les conditions opératoires optimales et une méthode de purification efficace sont précisées.

La préparation du radical diphényl-1.1 picryl-2 hydrazyl suivant le schéma réactionnel



soit par la méthode de Goldschmidt et Renn ([1]), soit par celle de Poirier, Kahler et Benington ([2]) donnant des résultats peu satisfaisants et non reproductibles, nous avons cherché à trouver de nouveaux oxydants pour remplacer le bioxyde de plomb. Nous en avons trouvé deux : le bioxyde de manganèse et l'oxyde d'argent. Le bioxyde de manganèse, donnant des solutions très souillées, semble peu indiqué pour des buts préparatifs. Nous avons étudié, parallèlement et en détail, l'oxydation de la diphényl-1.1 picryl-2 hydrazine par le bioxyde de plomb, l'oxyde d'argent et le bioxyde de manganèse.

Influence de la concentration en diphénylpicrylhydrazine. — Elle a été étudiée aux concentrations suivantes : 25.10^{-4}, 50.10^{-4} et 250.10^{-4} N. Le poids d'oxydant employé était égal au poids d'hydrazine. La réaction est d'ordre 1 par rapport à la concentration d'hydrazine, comme le montre la courbe 1. La température semble avoir peu d'influence.

Influence de la quantité d'oxydant. — Nous l'avons étudiée à une concentration d'hydrazine fixe, 500.10^{-4}, soit 1 g dans 50 ml de benzène. Il ressort des résultats donnés par la courbe 2, que pour PbO_2, il faudra utiliser 5 à 6 g d'oxydant par gramme d'hydrazine, par contre, pour Ag_2O, 1 g suffira.

Influence de la teneur en oxygène du milieu réactionnel. — Dès les premiers essais de préparation, nous avions pensé que cette influence était déterminante et probablement néfaste. Il n'en a rien été. En effet, une solution de 5 g d'hydrazine dans 100 ml de benzène, abandonnée pendant 150 h, avec 30 g de PbO_2, présentait un rendement final de seulement 20 %.

Le même rendement était obtenu, en agitant doucement, à l'air, une solution identique, pendant 2 h seulement. Par contre, la même solution, secouée violemment pendant 2 h, donnait un rendement de 65 %. Pour la solution secouée, le contact air-solution-PbO_2 était évidemment bien

meilleur que pour les solutions précédentes. Nous avons donc fait varier la teneur en oxygène du milieu réactionnel.

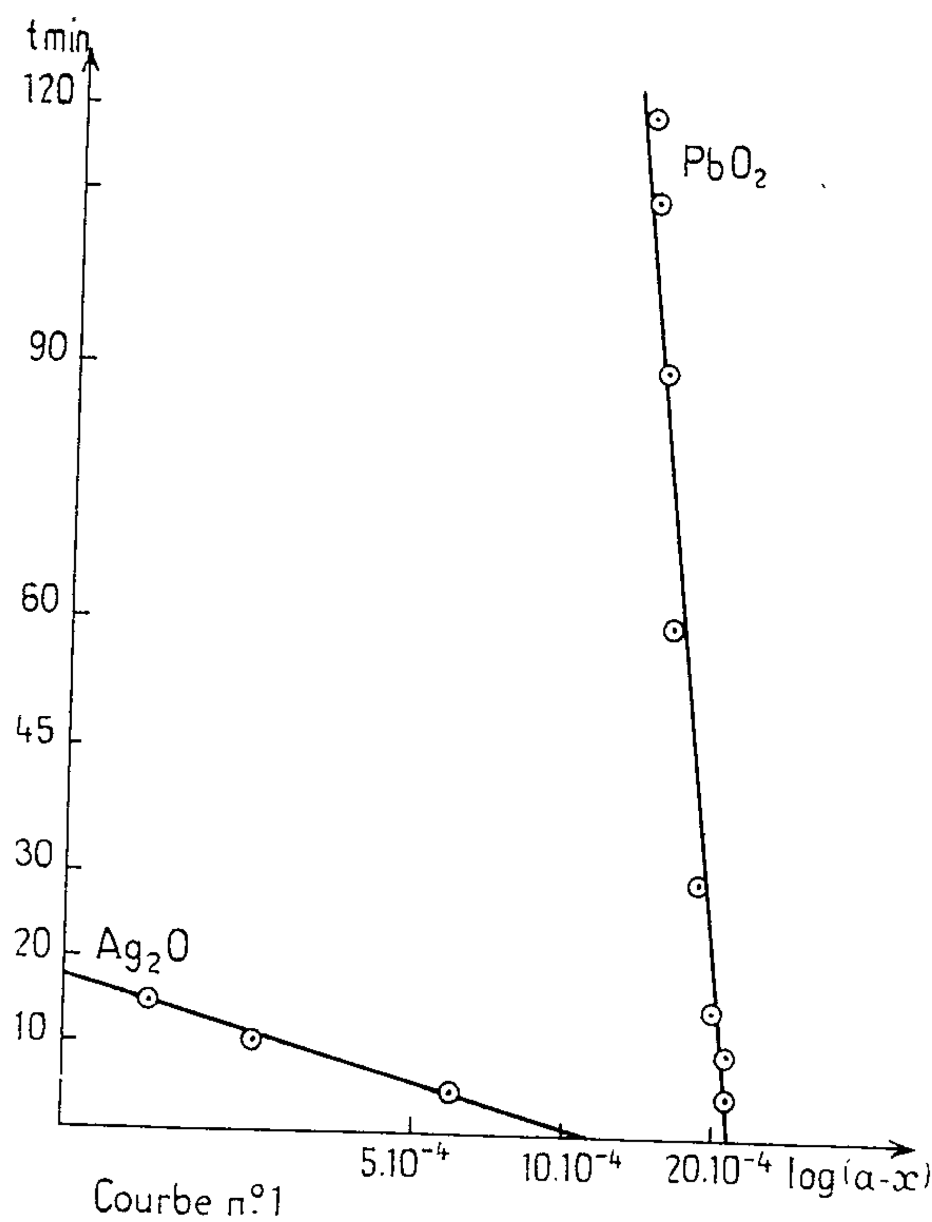


Fig. 1. — Ordre de la réaction.

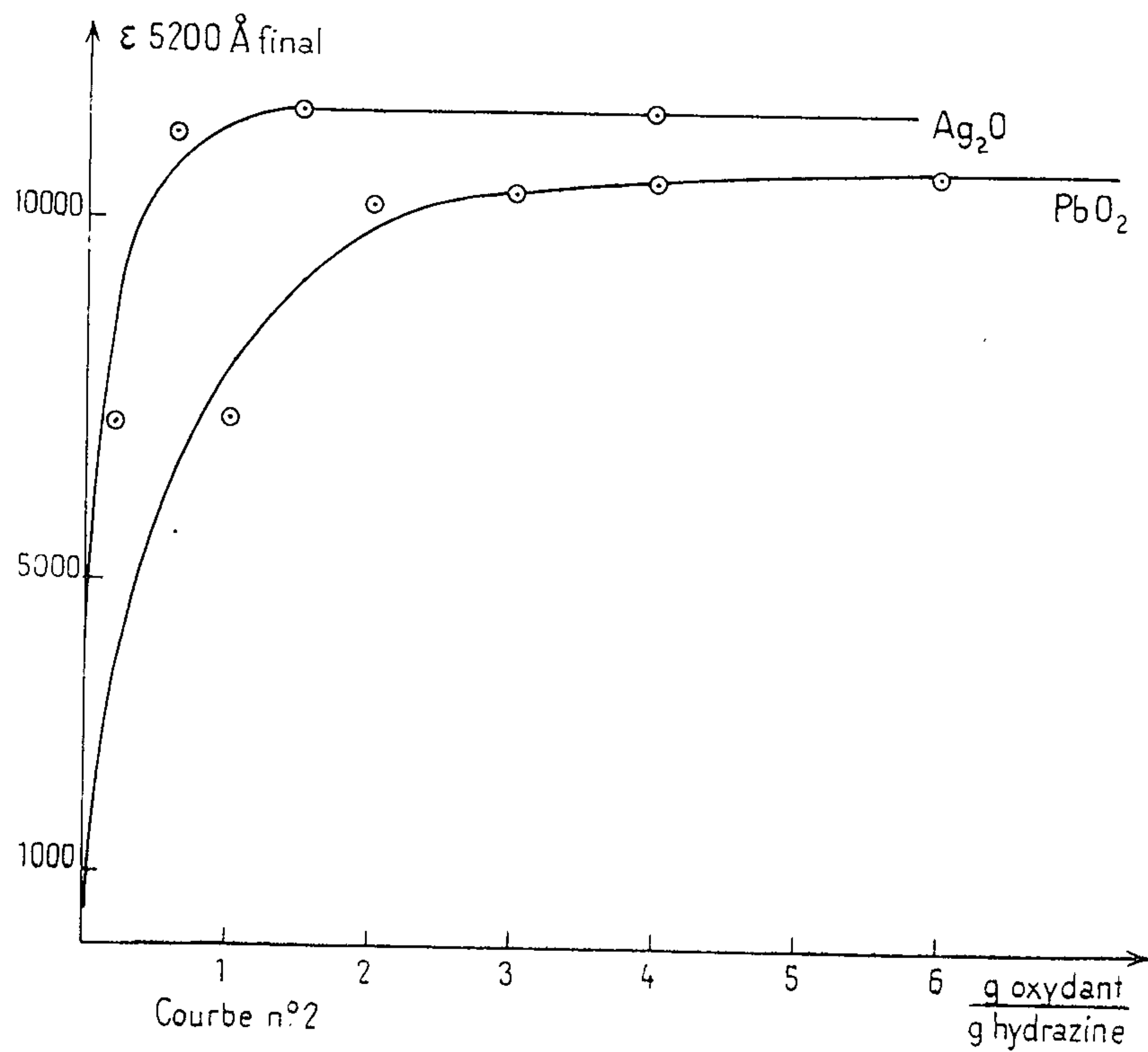


Fig. 2. — Influence de la quantité d'oxydant.

a. Nous avons remplacé l'air du ballon par de l'oxygène pur. L'efficacité du traitement a été suivie par la valeur du coefficient d'extinction molaire ε, à 5 200 Å, en solution benzénique. Le coefficient correspondant au DPPH pur est de 13 200 environ ([2]). Pour PbO_2 comme pour Ag_2O, le remplacement de l'air par de l'oxygène pur est sans effet sur le résultat final.

b. Nous avons opéré sous atmosphère d'argon en dégazant solution et oxydant. Dans les deux cas, après 2 h d'agitation violente, aucune trace de DPPH n'a pu être détectée, soit par analyse de la solution par résonance paramagnétique électronique, soit par mesure d'absorption de la lumière à 5 200 Å. Nous concluons que, dans cette oxydation en présence de PbO_2 ou Ag_2O, l'oxygène de l'air est absolument nécessaire. Par contre, si l'on utilise MnO_2 comme agent d'oxydation, le rendement ne dépasse jamais 50 % mais se trouve indépendant de la teneur en oxygène du milieu.

De ces constatations, il est possible de tirer une méthode sûre de préparation du DPPH pur.

Préparation. — On dissout 5 g de diphényl-1.1 picryl-2 hydrazine dans 250 ml de benzène sec, on y ajoute 5 g d'oxyde d'argent finement pulvérisé. On secoue vigoureusement 20 mn, en présence d'oxygène. On filtre la solution qui laisse déposer, après concentration à pression réduite, 5 g de grands cristaux noirs très brillants. Le DPPH ainsi obtenu a une pureté de 80-85 g % et un $\varepsilon_{5200\,Å} = 11000\text{-}11400$.

Purification. — Une solution saturée de DPPH brut dans l'éther est passée rapidement sur une colonne de chromatographie. L'adsorbant est de l'alumine préalablement désactivée par adsorption de 10 % d'eau. La solution résultante fournit un produit de coefficient d'extinction molaire $\varepsilon = 13\,300$, valeur la plus élevée trouvée jusqu'à présent ([5]), ([6]).

Pour l'utilisation du DPPH comme étalon, en résonance paramagnétique électronique, quelques auteurs ([3]), ([4]) préconisent une recristallisation du produit dans le sulfure de carbone. Notre produit n'a pas été amélioré par ce traitement.

(*) Séance du 29 janvier 1962.

([1]) GOLDSCHMIDT et RENN, *Ber.*, 55, 1922, p. 628.
([2]) R. H. POIRIER, E. J. KAHLER et F. BENINGTON, *J. Org. Chem.*, 17, 1952, p. 1437.
([3]) J. J. LOTHE et C. EIA, *Acta chem. Scand.*, 12, 1955, p. 1535.
([4]) H. INOKUCHI et M. KINOSHITA, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 33, 1960, p. 1627.
([5]) E. MÜLLER, I. MÜLLER-RODLOFF et W. BUNGE, *Ann. Chem.* 520, 1955, p. 244.
([6]) J. A. LYONS et W. F. WATSON, *J. Polymer. Sc.*, 18, 1955, p. 141.

(*Laboratoire de Chimie sous Rayonnement Institut Français du Pétrole, Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Formes de croissance des cristaux du type structural* NaCl *en présence des ions ferro- et ferricyanure.* Note de MM. **Roland Boistelle**, **Raymond Kern** et **Raymond Weiss**, transmise par M. Louis Royer.

Ajoutés à une solution aqueuse de NaCl, des ions ferrocyanure provoquent l'apparition de dendrites de direction [100], alors que les ions ferricyanure produisent le cube pyramidé {210} et le dodécaèdre rhomboïdal {110}. L'absorption structuralement orientée de ces ions est mise en évidence.

Depuis longtemps les cristallographes se sont attachés à étudier les changements de faciès des cristaux, lorsque ceux-ci croissent en présence de certaines impuretés ou compagnons de cristallisation. L'exemple le plus étudié est NaCl dont le faciès en milieu pur et à faible sursaturation est le cube {100}. En présence d'impuretés, les formes obtenues et citées dans la littérature relativement récente sont l'octaèdre {111} et le dodécaèdre rhomboïdal {110}. La forme {111} est consécutive à l'action de l'urée (1), (2), (3) ou de substances de la famille structurale $CdCl_2$ (4); quant à {110} elle se manifeste en présence de glycocolle (5) (6) ou de $HgCl_2$ (7). Des études quantitatives ont établi que la teneur en impureté n'est pas le seul facteur agissant sur la morphologie des cristaux, mais que celle-ci peut être fonction du degré de sursaturation (8), (9).

Diverses interprétations des changements de faciès ont été proposées; elles sont toutes basées sur une adsorption mobile, structuralement orientée de l'impureté sur le cristal en voie de croissance. Pour certains (2), (9), l'adsorption a lieu sur la face du cristal qui apparaît, pour les autres (6) (10), elle ne joue activement que le long des lisières de ces faces. Dans le but de reconsidérer la question dans son ensemble, nous avons repris l'étude du faciès de NaCl et ajouté à la liste restreinte des impuretés, l'action puissante et curieuse des ions ferrocyanure et ferricyanure.

L'ion ferrocyanure provoque sur NaCl une cristallisation dendritique extrêmement poussée à partir de $0{,}3.10^{-3}$ équiv/l, ce seuil étant fonction de la sursaturation de la solution. L'évolution du faciès de NaCl, peut être aisément suivie au microscope où l'on observe, à mesure qu'on fait croître la dose en impureté, tous les stades intermédiaires entre le cube normal et les dendrites de plus en plus arborescentes, dendrites dont les plus petites dimensions cristallines deviennent si ténues que le cliché Debye-Scherrer d'une telle substance montre de très nets élargissements de raies. Au départ, les cubes manifestent des dendrites bien connues en milieu pur (11) avec excroissance suivant [111], puis c'est selon [100] qu'avancent de fins fuseaux de plus en plus nombreux. Ces dendrites ont un aspect tout à fait différent des « Whiskers » de NaCl produits par l'adjonction d'alcool polyvinylique et interprétés selon la théorie des dislocations (12).

A l'opposé des ions ferrocyanure, les ions ferricyanure permettent une cristallisation en formes cristallographiques bien définies. En effet,

à partir d'un seuil qui se situe selon la sursaturation aux environs de 0,5.10^{-3} équivalent par litre, l'ion complexe ferricyanure provoque l'apparition des faces du cube pyramidé { 210 } en association avec les facettes de { 100 } : A un taux en impureté supérieur et à forte sursaturation, apparaît, combiné à { 210 }, le dodécaèdre rhomboïdal { 110 } et des facettes de l'octaèdre { 111 }.

Un autre phénomène intéressant résulte de l'action sur NaCl d'un mélange d'ions ferrocyanure et ferricyanure dont le rapport des ions étrangers est constant. Dans une telle solution cristallisent à forte sursaturation les formes combinées {210} et {110} et lorsque la sursaturation est inférieure à un certain seuil apparaissent les dendrites. Pour ces deux cristallisations tout se passe comme si l'ion ferricyanure agissait d'abord et seul, puis l'ion ferrocyanure. Tous ces points seront précisés quantitativement dans un travail ultérieur qui sera mené selon les méthodes de (8) (9).

Afin de faire ressortir éventuellement l'intervention d'un phénomène d'absorption structuralement orientée, nous avons étudié l'influence des deux ions complexes sur d'autres sels du type structural NaCl et dont les paramètres ne s'écartent que peu de celui de NaCl (LiCl, —8 %; KF, —5 %; LiBr, —2 %; RbF, 0 %; NaCN, 2 %; NaBr, 6 %; KCl, 11 %; NaI, 13 %; KI, 23 %). En fait l'ion ferrocyanure agit sur NaCN et NaBr mais l'effet de dendrites est diminué par rapport à celui sur NaCl. L'ion ferricyanure est moins actif aussi, car il n'agit que sur NaBr en produisant {210}. Des considérations paramétriques de maille interviennent donc au sens de Royer (4), (7).

Ces constatations nous conduisent à conclure que la couche d'adsorption est constituée non seulement par l'ion ferrocyanure ou ferricyanure mais encore par le cation Na^+; seule cette couche possède une compacité et une périodicité bidimensionnelle telles, qu'avec certaines faces de NaCl, NaBr et NaCN il puisse y avoir une adsorption sélective suffisante pour provoquer le changement de faciès.

D'autres expériences et considérations tendront à préciser davantage la structure de cette courbe d'adsorption.

(1) Romé de l'Isle, *Cristallographie*, 2e éd., 1, 1783, p. 379.
(2) C. W. Bunn, *Proc. Roy. Soc.*, A., 141, 1933, p. 567.
(3) J. H. Palm, *Thèse*, Amsterdam, 1961.
(4) L. Royer, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 585.
(5) C. Fennimore et A. Thrailkill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, nº 2, 1949, p. 2714.
(6) H. Seifert, *Z. Electrochem.*, 54, nº 4, 1952, p. 330.
(7) L. Royer, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 1869.
(8) R. Kern et M. Tillman, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 942.
(9) R. Kern, *Bull. Soc. franç. Min. Crist*, 76, 1953, p. 325 et 391.
(10) I. N. Stranski, *Bull. Soc. franç. Min. Crist.*, 79, 1956, p. 360-382.
(11) M. Hille, H. Rau et J. Schlipf, dans *Growth and Perfection of Crystals*, Wiley, 1958, p. 325.
(12) S. Amelinckx, dans *Growth and Perfection of Crystals*, Wiley, 1958, p. 139.

(*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Nancy.*)

GÉOLOGIE. — *L'altération des anatexites dans le Sidérolithique du Lembron (Puy-de-Dôme).* Note (*) de M. **Marc Deschamps**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans la pénéplaine de Saint-Gervazy (petite Limagne au Sud de Saint-Germain-Lembron) sont décrits des passages des séries rouges concrétionnées au socle cristallophyllien.

J'ai déjà posé (¹) les problèmes du Sidérolithique d'Augnat (Puy-de-Dôme). A quelques kilomètres de là, vers Saint-Gervazy (coupe ci-dessous), la partie supérieure du manteau pédogénétique a disparu pour laisser apparaître d'une manière irrégulière le socle au relief hétérogène et faillé. Des sections faites dans des échantillons prélevés dans cette zone, montrent bien l'existence de trois structures successives de bas en haut :

a. Structure peu modifiée, avec dépôts de fer.

b. Changement progressif de structure schisto-cristalline.

c. Structures concrétionnées et dépôts de silice. (Phénomène général dans les formations rouges du Massif Central.)

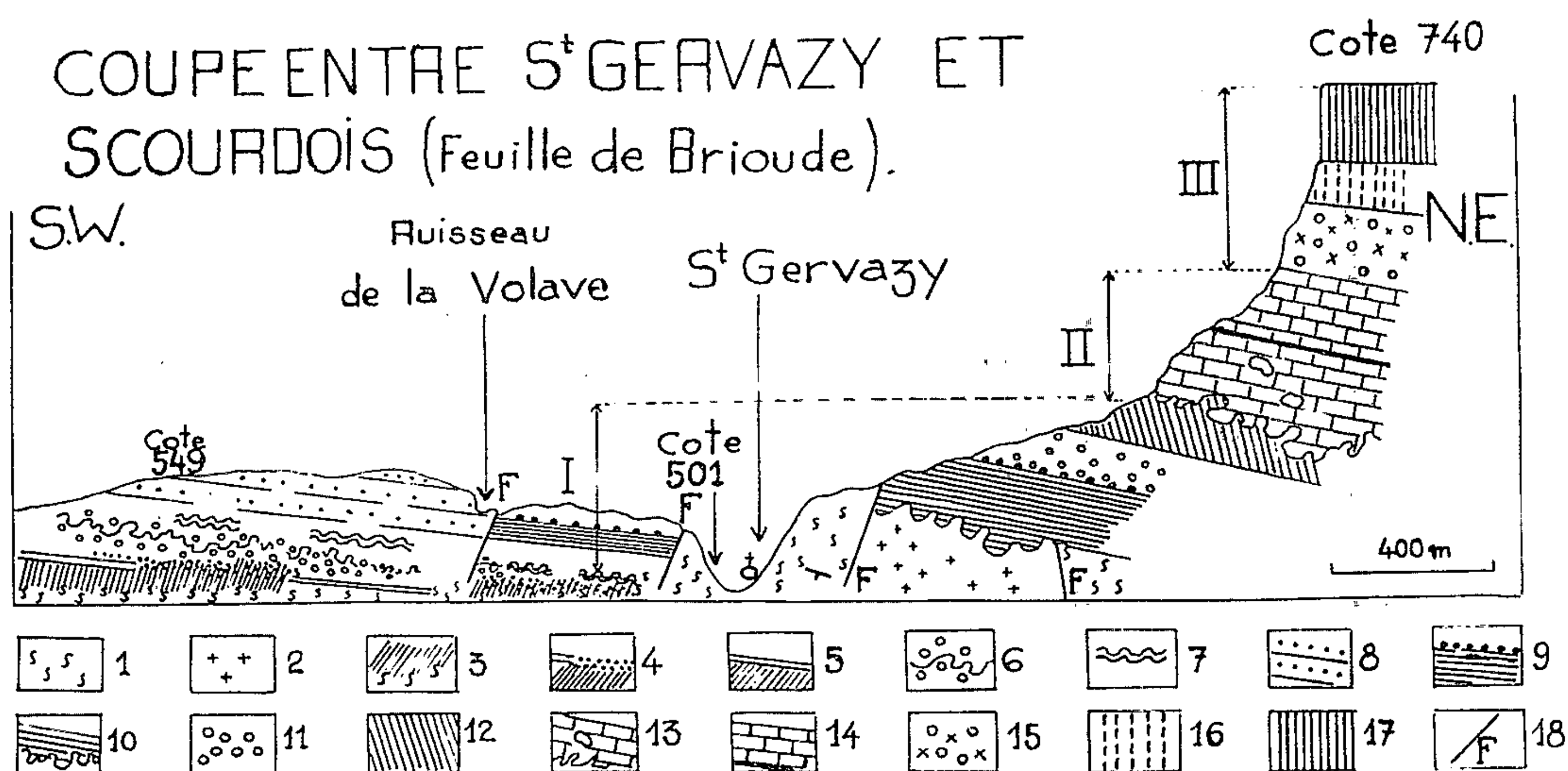
1. *Zone des schisto-cristallins légèrement altérés.* — Dans cette zone, la roche mère conserve ses minéraux; ceux-ci subissent un début de séparation, d'opalisation et de phyllitisation qui se manifeste par l'apparition de gels isotropes d'opale jaune gris passant progressivement à l'état de calcédonite. La matrice du sédiment comporte des phyllites micacées à texture fluidale, des bandes de kaolinite et de vermiculite de 0,1 mm d'épaisseur; des quartz en place écrasés ont perdu leur biréfringence et montrent des esquilles qui vont nourrir le ciment en voie de développement et s'associer aux minéraux désagrégés pour être entraînés par les nombreuses venues siliceuses : il s'agit de biotite, cordiérite, grenat, tourmaline, zircon, chlorite.

2. *Zone d'altération profonde des minéraux de la roche.* — Les plages d'opale sont dispersées dans le ciment (0,5 mm); la nature isotrope de ce minéral le signale, abondant au voisinage des biotites et des feldspaths; des corpuscules d'hématite, de limonite ou de goethite les parsèment. Les espaces entre les microfragments de roches sont occupés par des produits issus de la désagrégation des silicates d'alumine et de potasse (actions géochimiques d'origine pédogénétique ou hydrothermale au sein des paléosols entraînant un profond changement des structures originelles) : le comportement du ciment est alors le suivant : phyllites, kaolinites en coulées vermiculaires, en amas d'hydrargillite, chlorites, halloysites fluidales, concrétions siliceuses à globules d'argiles, calcédoine et opale, nodules ferrugineux remaniés. Noyés dans le ciment précédemment décrit, des fragments nombreux de quartz portent des chlorites, biotites, phyllites,

opale glomérulaire, kaolinite vermiculée avec empilement de lamelles hexagonales à allongement positif et à biréfringence se rapprochant de celle de la kaolinite.

Les micas sont en vestiges dans les vermicules et altérés sur la périphérie. Des reliquats de structures schistoïdes (quartz allongés de 2 mm) reflètent fidèlement les lithofaciès de la série cristallophyllienne des Couzes. Des quartz présentent un point de percussion avec dépôt d'hématite et début d'une phase de concrétionnement.

3. *Zone de concrétionnement intense avec oolithes, pseudo-oolithes ferrugineuses.* — La transition avec la zone précédente se traduit par des accu-



Légende de la coupe entre Saint-Gervazy et Scourdois (Feuille de Brioude).

1. Anatexites à cordiérite et à grenat de Barèges.
2. Granite à deux micas de Saint-Gervazy. Granite à biotite recoupant les anatexites.
3. Altération progressive des anatexites (1 à 4 m). Dépôts d'oxydes de fer.
4. Altération profonde des anatexites (3 m). Faciès phyllito-opalifères et vermiculés.
5. Argiles rutilantes pédogénétiques (1 à 6 m).
6. Conglomérat polygénique rouge silico-argileux et ferrugineux (faciès de Madriat) (5 m).
7. Faciès siliceux (opale, calcédoine) (5 m).
8. Grès rouges à hématite, kaolinite, opale, biotite (pendage 5° Nord-Est) (15 à 20 m).
9. Grès rouges concrétionnés (nodules de fer). Argiles rouges kaoliniques (5 à 10 m).
10. Roches décomposées (limonite, alunite, kaolin, argiles rouges à galets (20 m).
11. Conglomérat polygénique rouge à ciment calcaire : argiles, sables calcaires de Saint-Gervazy (3 m).
12. Grès rouges argilo-calcaires avec lits très fins d'argiles vertes et poches de kaolin (15 m).
13. Calcaires à *Striatella barjacensis*. Calcaires blancs à galets de quartz.
14. Calcaires stampiens à *Potamides lamarcki*.
15. Sables, graviers, galets d'anatexites, d'embréchites, de granites, de basalte du Pliocène moyen (1 à 10 cm de diamètre).
16. Argiles rouges, vertes, grises sous-basaltiques.
17. Basalte porphyroïde du Pliocène moyen.
18. Failles de Saint-Gervazy.

I. Sannoisien supérieur (arkoses, sables, argiles sidérolithiques).
II. Stampien inférieur.
III. Pliocène moyen.

mulations d'oxydes de fer sous forme de bandes fines ou de corpuscules. L'opale et la kaolinite y jouent encore un rôle important. Les quartz schistoïdes laissent apparaître dans leurs cavités originelles, des germes cristallins de calcédonite. Des cristaux opaques de limonite coexistent avec des biotites chloritisées. Les esquilles de quartz de 0,1 à 0,2 mm sont entourées de fins liserés, d'abord non pigmentés, devenant plus rouges ou rouge orangé (goethite finement cristallisée en hématite à la périphérie des grains servant de nucléi : micrograins de 0,01 à 0,3 mm). Autour de ceux-ci, qui revêtent un espect sphéroïde après le concrétionnement, sont disposées de nombreuses coulées opalifères, mêlées intimement aux hydrates colloïdaux qui leur confèrent des teintes allant du gris jaune au rouge. Des cristaux de quartz conservent encore leur morphologie primitive présentant des bords nets sur quelques faces (leurs dimensions sont en rapport pétrographique avec celles de l'anatexite 0,35 à 0,45 mm). Leur aptitude à la désagrégation a favorisé leur dispersion dans la matrice, entraînant avec eux d'autres espèces telles que zircon, tourmaline et grenat. Il faut noter une grande diversité minéralogique entre la zone grise opalifère et la zone rouge concrétionnée; gels de silice, hydrates ferriques en voie d'évolution, corpuscules d'hématite, limonite, magnétite, oxydes de titane avec traînées titanifères, kaolinite, vermiculite, minéraux lourds résistants.

La nature des matériaux qui constituent ces témoins est commandée par la transformation progressive des roches mères sur place. L'altération pédogénétique a dû être prononcée sur le Massif Central au cours du Sannoisien. Dans le cas général l'argile était kaolinique et ferrugineuse dans toutes les séries rouges; la forêt a dû avoir un rôle non négligeable dans leur genèse (2).

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2391.

(2) H. ERHART, *La genèse des sols en tant que phénomènes géologiques* (Coll. *Évolution des sciences*), Masson, Paris, 1956.

(*Laboratoire de Sédimentologie, Sorbonne.*)

GÉOLOGIE. — *Observations stratigraphiques sur les séries précambriennes de l'Afghanistan.* Note (*) de MM. **Albert F. de Lapparent** et **Guy Mennessier**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les séries les plus anciennes reconnues pour l'instant dans le socle de l'Afghanistan sont, à l'Est de Kaboul, les *séries de Deh-i-Sabz* et *de Kaboul*. Dans les montagnes à l'Ouest de la capitale, on a deux ensembles superposés : la *série de Maïdan*, surmontée en continuité par la *série de Kalou*, moins métamorphique. Enfin, on doit citer la *série de Kotandar*, non atteinte par le métamorphisme général, discordante à la fois sur les gneiss et sous le Paléozoïque transgressif.

Les terrains anciens de l'Afghanistan dans l'Hindou Kouch, le Koh-i-Baba, les monts de Paghman et la région de Kaboul sont des roches métamorphiques reconnues depuis longtemps. On sait qu'elles sont antécarbonifères et même antédévoniennes, car elles apparaissent avec une discordance angulaire au-dessous de ces niveaux fossilifères. Dans ces roches antépaléozoïques, qu'il convient à notre avis, de rapporter au Précambrien, on a distingué et nommé provisoirement quelques séries; mais leur ordre de succession est encore très mal établi (1). C'est à ce sujet que nous apportons ici des observations nouvelles, en commençant par les plus anciennes.

A l'Est de Kaboul, la *série de Deh-i-Sabz* (2), composée principalement de marbres et de quartzites, supporte en concordance la *série de Kaboul* (2), (3). Celle-ci, très puissante, débute par les gneiss de Cher-Darwaza à biotite et bancs d'amphibolites, qui passent vers le bas à des leptynites grossières. Au-dessus, viennent les quartzites de Korogh, puis les micaschistes de Wilayati à deux micas. La partie supérieure de la série est carbonatée : marbres blancs de Gosfand-Dara à intercalations de schistes noirs et marbres en plaquettes de Gol-Dara. Ces séries, intensément plissées, ont été injectées par des « épidiorites ». Notons que la base de la série de Kaboul renferme souvent des pegmatites et passe localement à des migmatites hétérogènes.

A l'Ouest de Kaboul, la *série de Maïdan*, telle que nous l'entendons, comprend des gneiss, des micaschistes, des quartzites et des psammites métamorphiques, des marbres blancs (exploités à Maïdan), des calcaires à silex (du col d'Unaï à l'Hilmend). L'ensemble est épais et dessine un grand anticlinal de 50 km de long, entre Maïdan et le col d'Unaï. Un accident tectonique important sépare ordinairement la série de Maïdan de la série de Kaboul, de telle sorte que les rapports stratigraphiques entre les deux ne peuvent être précisés pour l'instant.

La *série de Kalou*, définie par Hayden (3), est formée essentiellement de phyllades séricíteux et de quartzophyllades, coupés de bancs de quartzites. Le minerai de fer d'Hajigak est interstratifié dans les phyllades (4). Le métamorphisme régional qui affecte l'ensemble appartient à la zone épi. Hayden

y avait bien noté une épaisse passée de conglomérats à galets de quartzites, au Nord de Gumbad. Un peu plus au Nord encore, un gneiss très dur barre l'entrée d'une gorge à Païmouri. Visiblement, il ne s'agit pas d'une écaille tectonique. Ce gneiss œillé, interstratifié dans les phyllades, est riche en feldspaths du fait de la composition originelle de la roche. Il s'agit très probablement, d'après un examen au microscope par M. G. Guitard, d'une ancienne roche d'origine volcanique, métamorphisée par la suite; elle est très comparable, par l'ensemble de ses caractères, aux gneiss œillés du Canigou (5).

Des replis assez importants sont visibles autour de Gardan Diwal et un anticlinal couché vers le Sud s'observe à Siah Sang. Cependant, compte tenu de redoublements possibles, l'épaisseur de la série de Kalou demeure considérable (3 à 4 000 m).

Hayden (3) avait moins bien défini sa *série de l'Hilmend*, qui englobe l'ensemble des phyllades à bancs de quartzites du haut Hilmend. Mais il n'y a pas lieu de maintenir deux noms différents pour une même série observée soit au Nord, soit au Sud du col d'Hajigak.

Au col d'Unaï (3 220 m), que l'un de nous a franchi dix fois l'été dernier, on n'a pas vu de conglomérat interstratifié (6), mais seulement des calcaires à nodules de silex. Quant au « conglomérat verdâtre » dont parle Hayden (3) au versant ouest du col, il n'est pas intercalé dans les phyllades : il s'agit de blocs d'une roche volcanique verte, épandus en surface.

Quoi qu'il en soit de ces détails, la série de Kalou surmonte la série de Maïdan près de Gardan Diwal et, de l'une à l'autre, il semble bien y avoir continuité stratigraphique. Par ailleurs, la série de Kalou occupe une très vaste étendue de terrains dans ces hautes montagnes.

C'est elle, en effet qui forme le substratum du Koh-i-Baba, affleurant largement dans les vallées. Nous l'avons reconnue dans toute la région de Penjao : à l'Est de cette localité, presque jusqu'à l'Hilmend; au Nord, vers Naïak; à l'Ouest, jusqu'au col Kirmou et jusqu'au Deh Kundi, c'est-à-dire dans un vaste secteur à peu près inexploré jusqu'ici. Il s'agit de phyllades monotones, ordinairement très redressés. Souvent de teinte bleutée, ils admettent des passées noires ampélitiques (à l'Ouest de Penjao jusqu'au col d'Akzarat), des calcschistes se débitant en baguettes (au Sud-Est de Penjao) et parfois des calcaires noirs à veinules de calcite (environs de Penjao).

Dans l'Hindou Kouch occidental, les épaisses séries de phyllades, replissés et faillés, que traverse la vallée de Ghorband semblent être en continuité avec la série de Kalou par les vastes affleurements de la vallée de Turkman. A l'Ouest de Poul-i-Matak, les phyllades succèdent en parfaite concordance, avec une mince zone de micaschistes intermédiaire, aux gneiss qui barrent l'entrée de la vallée.

Dans cette partie de l'Hindou Kouch, on voit se développer des bancs de calcaires roux, métamorphiques, interstratifiés dans les phyllades; ils

ont souvent une allure lenticulaire et sont particulièrement importants au Nord de Djebel-us-Seradj. On doit corriger ici une double erreur qui fut faite à leur sujet. D'une part, ces calcaires, dits parfois « hématisés », ne contiennent en réalité que des traces de fer; ils ne sont donc pas comparables à l'hématite très pure du col d'Hajigak ([4]). D'autre part, ces calcaires sont du même âge que les phyllades qui les encadrent stratigraphiquement. Ils sont, par conséquent, antérieurs au Paléozoïque au même titre que les phyllades et ne doivent pas être confondus avec les calcaires dévoniens d'Hajigak : ceux-ci, avec un faciès bien différent, sont fossilifères et reposent en discordance sur les phyllades. Il découle de cette rectification importante que l'extension supposée du Dévonien dans l'Hindou Kouch ([7]) doit subir une réduction très considérable.

Enfin, le nom de *série de Kotandar* a été proposé pour des roches sombres, noires ou verdâtres, exemptes de métamorphisme régional, discordantes à la fois *sur* les gneiss et *sous* le Carbonifère transgressif. Cette série est fréquemment percée par des granites intrusifs qui y développent des minéraux de métamorphisme de contact. On a indiqué ([8]) les raisons pour lesquelles on croit pouvoir rapporter au Précambrien supérieur cet ensemble schisto-gréseux azoïque.

Ainsi commence à se dégager une stratigraphie mieux ordonnée dans les terrains du socle de l'Afghanistan. Mais l'avenir permettra d'aller plus loin, car ces hautes montagnes décharnées offrent des conditions d'observation exceptionnelles, très favorables à une étude poussée des séries précambriennes.

(*) Séance du 26 février 1962.

([1]) G. Mennessier, *Lexique stratigraphique internat.*, 3, fasc. 9 *a*, 1961.

([2]) G. Mennessier, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 3, 1961, p. 40-49.

([3]) H. H. Hayden, *Mem. geol. Survey India*, 39, part 1, 1911.

([4]) A. F. de Lapparent, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2556.

([5]) G. Guitard, *Bull. Soc. géol. France*, (6), 8, 1958, p. 835.

([6]) A. Desio, *Boll. Soc. geol. italiana*, 79, III, 1960, p. 14.

([7]) R. Furon, *Thèse*, Paris, 1926; *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1923, p. 193.

([8]) A. F. de Lapparent, *Ibid.*, 1962, n° 1 (en cours d'impression).

GÉOLOGIE. — *Première preuve paléontologique de l'âge ordovicien des schistes d'Asfar (Anticlinorium de Kasba-Tadla-Azrou, Maroc central).* Note (*) de Mlle **Jeannine Drot** et M. **Philippe Morin**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Aegiria aff. *descendens* Havliček, dont l'espèce-type est du Caradoc supérieur de Bohême, a été découvert à la partie supérieure des schistes d'Asfar, ce qui confirme l'attribution de ceux-ci à l'Ordovicien. Les quartzites du pays des Zaïan, sous-jacents aux schistes, peuvent alors être parallélisés avec les quartzites acadiens d'El-Hank (Meseta côtière).

Depuis qu'on sait que les formations des « montagnes en quartzites du pays des Zaïan » (1) n'appartiennent pas au Viséen mais à un socle ancien, ceinturé de toutes parts par le Viséen supérieur qui le recouvre en discordance (2), on en a été réduit à des conjectures pour établir, au moins dans ses grandes lignes, la stratigraphie de ce vaste ensemble où aucun gîte fossilifère n'était connu jusqu'à présent (3). Laissant ici de côté les formations infraquartzitiques au sujet desquelles des précisions ont été données récemment (4), (5), signalons la découverte d'un gisement fossilifère dans les schistes de la plaine d'Asfar, qui constituent la couverture antéviséenne des quartzites, découverte qui apporte un premier jalon dans la connaissance de la stratigraphie de cet ensemble.

Les schistes d'Asfar, noirs ou noir bleuté, toujours finement micacés, avec des passées gréseuses et microconglomératiques, affleurent très largement dans l'Azarar (plaine) Zaïan, non seulement dans la vaste plaine d'Asfar, au Sud-Est de l'imposant massif quartzitique du Bou-Touerrha (Bou-Dobra), mais encore en bien d'autres lieux, par exemple dans la vallée du haut oued Grou où ils ceinturent la terminaison périanticlinale de quartzites du jbel Aïout-Timerhdoudine; là, plus au Sud-Ouest, ils sont directement recouverts en discordance angulaire par les calcaires conglomératiques de la base du Viséen supérieur (Kef-en-Sour).

C'est à la partie tout à fait supérieure des schistes de la plaine d'Asfar qu'ont été découverts les Brachiopodes ici mentionnés, au point de coordonnées : 460,9-274,3 (feuille Boujad 3-4 au 1/100 000e). S'il est difficile de préciser la puissance des schistes, entre le toit des quartzites du petit horst de l'Irhitem (Khetem) sur lesquels ils reposent et le gisement fossilifère, à cause des multiples replis qui les affectent et des failles, on peut néanmoins l'estimer à un minimum de 800 m.

Le matériel recueilli est constitué par une dizaine d'empreintes dont les caractères internes peuvent être observés sur trois d'entre elles (*fig.* 1 et 2). Ces empreintes appartiennent à un groupe de formes tchèques attribuées par V. Havliček (6) au genre *Aegiria*, connu dans le Llandovery de Norvège (7) et probablement dans l'Ordovicien de Suède (8). Les échan-

tillons marocains sont très proches d'*A. descendens* Havlíček du Caradoc supérieur, mais leur allure est un peu plus transverse et leurs extrémités cardinales sont mucronées; les caractères internes de la valve brachiale sont du même type; par contre les lames dentales sont un peu plus incurvées.

M. et Mme Termier (9) ont cité et figuré des spécimens du Caradoc d'Ikhf-n-Ouzreg (jbel Bani, à l'Est du coude du Drâa) qu'ils ont rapportés à *Chonetoidea papillosa* (Reed) et qui semblent très voisins de ceux des schistes d'Asfar. Les représentants des Plectambonitidés marocains appartiendraient peut-être effectivement à un groupe intermédiaire entre *Chonetoidea* Jones 1928 et *Aegiria* Öpik 1933, comme l'ont suggéré A. Öpik et N. Spjeldnaes (10) pour les formes bohémiennes. Les affinités bohémiennes des faunes de l'Ordovicien du Maroc ont d'ailleurs été déjà signalées par M. et Mme Termier (11).

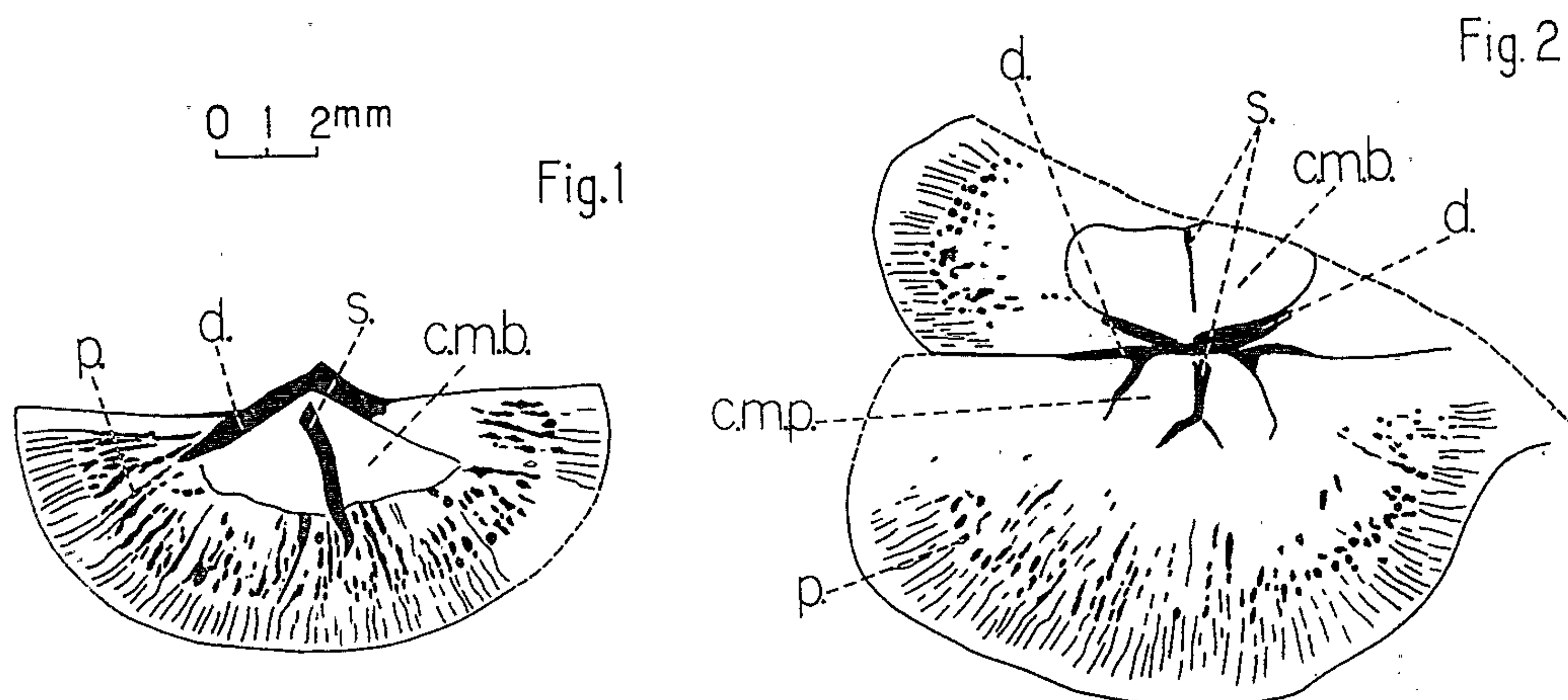


Fig. 1. — Valve brachiale d'un échantillon d'*Aegiria* aff. *descendens* Havlíček, des schistes d'Asfar.

Fig. 2. — Autre échantillon, valves pédonculaire et brachiale (incomplète).
d, empreintes des lames dentales et des bases crurales; s, empreinte du septum; c. m. b., champ musculaire brachial; c. m. p., champ musculaire pédonculaire; p, empreintes des papilles.

Ainsi, ce premier gisement fossilifère découvert dans les formations anciennes du pays des Zaïan est le troisième gîte d'Ordovicien connu dans l'ensemble de l'anticlinorium de Kasba-Tadla-Azrou, après celui à *Trinucleus* cf. *ornatus* Sternberg des environs d'El-Hammam, découvert par M. le chanoine G. Dubar [(1) ,p. 206], et celui à *Onnia cobboldi* Bancroft de la route de Mrirt à Khenifra, trouvé par M. J. Agard (12). Mais, plus que cet intérêt purement historique, les conséquences qui en découlent sont de la plus haute importance, car le pays Zaïan recèle des formations beaucoup plus anciennes que l'Ordovicien. Bornons-nous à signaler pour l'instant que cette découverte de Brachiopodes de l'Ordovicien terminal, à la partie supérieure des schistes de la plaine d'Asfar, apporte un argument

de plus pour soutenir l'hypothèse du parallélisme des quartzites du pays des Zaïan avec les quartzites acadiens d'El-Hank, près de Casablanca (Meseta côtière) ([13]), hypothèse qui a été formulée récemment ([4]), ([5]).

(*) Séance du 26 février 1962.

([1]) H. Termier, *Notes et M. Serv. Mines et Carte géol. Maroc*, n° 36, 1936.

([2]) Ph. Morin, *Notes Serv. géol. Maroc*, 12, n° 125, 1955, p. 29-39.

([3]) Par analogie avec l'anticlinorium de Khouribga-Oulmès, Ph. Morin et G. Suter avaient envisagé que les quartzites pouvaient appartenir au Caradoc et les schistes de la plaine d'Asfar au Gothlandien. C'est cette hypothèse, qui s'est révélée inexacte, qui a été traduite graphiquement sur la feuille Rabat de la carte géologique du Maroc au 1/500 000e.

([4]) Ph. Morin, *Notes maroc.* (Soc. Géogr. Maroc), nos 11-12, 1959, p. 16-25.

([5]) Ph. Morin, *Mines et Géol.*, Rabat, n° 11, 1960, p. 31-39.

([6]) *Sborn. Ústřed. Ústavu geol.*, Prague, sér. paléont., 19, 1952, p. 397-428, 2 figures, *pl.* 1-3.

([7]) A. Öpik, *Publ. geol. Inst. Univ. Tartu*, n° 31, 1933, p. 1-66, 17 figures, *pl.* 1-15.

([8]) M. Lindström, *Geol. Fören. Förhandl.*, Stockholm, 75, 1953, n° 473, p. 125-148, 6 figures, *pl.* 1.

([9]) *Notes et M. Serv. geol. Maroc*, 2, n° 77, fasc. II, 1950, *pl.* LXXVIII.

([10]) N. Spjeldnaes, *Norsk geol. Tidsskr.*, Bergen, 37, 1957.

([11]) *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 13, 1947, p. 254-256.

([12]) J. Agard, Ph. Morin, H. et G. Termier, *Notes Serv. géol. Maroc*, 12, n° 125 1955, p. 16.

([13]) L'âge acadien de ceux-ci a été précisé par J. Destombes et A. Jeannette. *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2912.

(*Institut de Paléontologie du Muséum, Paris,* et *Service géologique du Maroc, Rabat.*)

GÉOLOGIE. — *Données paléoclimatiques fournies par les Mollusques continentaux du Pléistocène de Casablanca, Maroc.* Note (*) de M. **Pierre Biberson**, présentée par M. Camille Arambourg.

Au cours de recherches archéologiques dans la région de Casablanca, de 1952 à 1956, j'ai pu récolter en stratigraphie d'abondantes industries préhistoriques ([1]), mais aussi de nombreux restes fossiles de Mammifères et même des vestiges humains ([2]). Plusieurs de ces gisements m'avaient en outre fourni des coquilles marines dans les niveaux de plages et des coquilles terrestres dans les formations continentales.

Ces dernières collections furent étudiées par M. Paul Jodot. Des travaux inédits qui m'ont été légués par ce conchyliologiste et de mes propres observations sur le terrain, on peut tirer des déductions d'ordre paléoclimatique qui permettent de suivre les variations du climat littoral du Maroc, au cours du Pléistocène, depuis le Villafranchien supérieur jusqu'à la première phase du Würmien.

Le niveau le plus ancien (*a*) à la carrière Tarit du Maarif (altitude + 55 m) est constitué par une « croûte calcaire » rose-saumon séparant deux plages marines. La lumachelle inférieure est datée par ses Mollusques marins du Messaoudien (Calabrien); la plage supérieure, qui ravine la formation fossilifère, appartient au Maarifien (Sicilien). La couche calcaire s'est concrétionnée alors que la plage régressive messaoudienne était encore meuble, car les coquilles marines sont mélangées aux Hélicidés. Elle appartient donc au début de l'inter-Messaoudien-Maarifien, c'est-à-dire au Salétien (Villafranchien supérieur) qu'on parallélise au Günz alpin ([3]). La faune malacologique continentale comporte les espèces suivantes : *Euparypha pisana* Müll. var. *machadoi* Loc. et *Cochlicella* cf. *barbara* L.. Les exemplaires étudiés sont comparables à ceux d'El Faro (golfe de Cadix) et semblent traduire une période humide, mais non pas froide, ce qui correspond bien, semble-t-il, avec les prémices d'une période pluviale. Aucune faune mammalogique n'était associée à ces coquilles.

Le second site fossilifère (*b*) est le niveau continental quaternaire le plus ancien de la célèbre carrière de Sidi Abderrahman-Ancienne Exploitation. C'est un calcaire compact, gris, qui empâte les formations régressives de la plage maarifienne à + 18 m d'altitude. Il appartient au début du cycle climatique qui suit le Maarifien appelé Amirien (Mindel) ([3]). Dans les récoltes de Mollusques, il a pu être déterminé les espèces suivantes : *Euparypha pisana* Müll., *Mastus brondeli* Bourg. et *Leuconia bibersoni* nov. sp. Jodot. Ces coquilles se laissent rapprocher de celles vivant actuellement à La Calle (Algérie) et traduiraient une phase humide d'un climat de type méditerranéen. Le Mammifère le plus abondamment représenté dans ce niveau est l'Hippopotame qui, pour vivre, doit trouver de grands plans

d'eau douce ne pouvant se constituer, sous cette latitude, qu'en période pluviale.

Les échantillons du troisième gisement (*c*) furent recueillis, toujours à Sidi Abderrahman, dans un grès calcaire d'aspect dunaire surmontant directement le niveau précédent. Il appartient encore à l'Amirien inférieur. Les Mollusques identifiés sont *Euparypha pisana* Müll. var. *monroi* Letourn. et Bourg. et *Mastus cirtatus* Raym. Les exemplaires utilisables se laissent comparer à ceux vivant actuellement dans les rochers de Constantine (Algérie) et semblent indiquer un régime tempéré-sec, moins humide et plus frais que l'actuel climat de Casablanca. Aucune faune mammalogique n'est encore connue de ce niveau.

Le quatrième gisement (*d*) appartient à un niveau continental de formations calcaires dit « croûte inférieure » de la carrière de Sidi Abderrahman-Extension qui empâte la plage régressive maarifienne vers + 14 m d'altitude; il semble postérieur aux deux niveaux précédents, mais dater encore de l'Amirien inférieur. Les fossiles, mal développés quoique groupés en colonies nombreuses, appartenant uniquement à l'espèce *Euparypha pisana* Müll., sont très comparables aux exemplaires actuels de Nice et Carcassonne. Ils indiqueraient un climat tempéré analogue à celui du Sud-Est de la France. Aucun vestige de Mammifères n'a été recueilli dans cet horizon.

Un dernier niveau de l'Amirien inférieur, immédiatement antérieur à la « Grande Dune » de Casablanca, a fourni, à la carrière de la S. T. I. C., le gisement (*e*) constitué par des « calcaires vacuolaires blancs ». Les spécimens de Mollusques recueillis : *Euparypha pisana* Müll. var. *monroi* Letourn. et Bourg. et *Cochlicella barbara* L. se rapprochent, non plus de ceux du Sud-Est de la France, mais des exemplaires vivant actuellement à Lisbonne. Ils semblent traduire une période humide d'un climat de type lusitanien. La faune de Mammifères associée, avec notamment *Elephas iolensis* Pom. et *Hippopotamus amphibius* L., confirme cette indication.

Le gisement (*f*) est fourni par le grès dunaire essentiellement calcaire de la « Grande Dune » de Casablanca appartenant à l'Amirien moyen ([3]), dans la carrière de Sidi Abderrahman-Ancienne Exploitation. Les Mollusques : *Euparypha dehnei* Rossm., *Mastus pupa* Brug. var. *obesoacuminata* Bourg. et *Mastus jeannoti* Trever, semblent avoir été gênés dans leur développement et avoir vécu sous un climat tempéré chaud et sec, assez analogue à celui de l'actuel littoral dunaire de Casablanca. *Elephas atlanticus* Pom., de souche africaine, éléphant de savane, a remplacé *Elephas iolensis* de souche eurasiatique, apparenté à *Elephas antiquus* L.

Avec le gisement (*g*) de la carrière Thomas, nous atteignons l'Amirien supérieur (fin du Mindel). C'est un calcaire tendre, jaunâtre, peu fossilifère, raviné à + 34 m d'altitude absolue par la transgression anfatienne (Milazzien) dont il semble peu éloigné. Les Mollusques : *Euparypha pisana* Müll. non aldutes, *Euparypha pisana* Müll. var. *pisanopsis* Serv. et *Cochlicella*

conoidea Drap. var. *occidentalis* Pall., traduisent un climat tempéré-humide rafraîchi, du type de celui caractérisant aujourd'hui l'embouchure de la Loire (La Rochelle). Les Mollusques marins sensiblement contemporains, datant du début de la transgression anfatienne, appartiennent à la faune « nordique » à *Littorina littorea* L. dont les exemplaires sont comparables à ceux des côtes de la Norvège. La faune mammalogique de la même période témoigne aussi d'un rafraîchissement très net par l'arrivée d'espèces aux affinités holarctiques : *Elephas iolensis* Pom. et *Ursus arctos bibersoni* Ennouchi apparenté à *Ursus arctos larteti* Bourg.

Je n'ai récolté aucun Mollusque daté du Tensiftien (Riss) ([3]); par contre, le Présoltanien correspondant au Würmien inférieur m'a fourni deux niveaux fossilifères.

Le gisement (*h*), le plus ancien, est constitué par les « calcaires bréchoïdes roses » de la Cunette de Sidi Abderrahman; il a livré les espèces suivantes : *Euparypha pisana* Müll. typique et ses variétés *bocagei* Loc., *subpisana* Bourg., *pisanella* Müll., *agaroi* Serv., ainsi que *Tingitana le rochana* Pall. et *Mastus pupa* Brug. var. cf. *milevianus* Raym. Ces Mollusques sont à rapprocher des exemplaires des mêmes espèces vivant actuellement aux environs du Golfe de Cadix et de Lisbonne. Ils semblent indiquer un climat océanique tempéré-chaud. La faune mammalogique d'affinités holarctiques a disparu alors que pullulent les Antilopes et les Équidés zébrés; cependant la présence de *Sus scrofa* et de *Hippopotamus amphibius* permet de penser à une pluviosité relativement abondante.

Le dernier site (*i*), de la carrière Thomas, est un grès calcaire dunaire rubéfié appartenant encore au Présoltanien mais un peu plus tardif que le gisement (*h*). Il a livré de nombreuses coquilles appartenant toutes à une seule espèce de Mollusques : *Lechatelieria mikaelæ* Pall., se laissant rapprocher des exemplaires actuels du Moyen Atlas. Ils traduiraient un climat littoral aux écarts de température plus accentués que de nos jours. La faune de Mammifères associée, où dominent les Équidés zébrés, les Antilopes et le Rhinocéros blanc, constitue l'association type de la « Savane à mimosées » de caractère soudanais, héritée du Tensiftien. Les espèces eurasiatiques comme *Rhinoceros mercki* Kaup et les Cervidés, qui seront typiques du Soltanien *stricto sensu* correspondant au Würmien supérieur post-ouljien (Néotyrrhénien), n'ont pas encore fait leur apparition sur le littoral atlantique du Maroc.

(*) Séance du 26 février 1962.

([1]) P. Biberson, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 1742; 243, 1956, p. 1227.

([2]) C. Arambourg et P. Biberson, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1661.

([3]) G. Choubert, F. Joly, M. Gigout, J. Marçais, J. Margat et R. Raynal, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 504.

GÉOLOGIE. — *Applications de la méthode des minéraux lourds à l'étude des formations crétacées et tertiaires du Jura.* Note (*) de Mlle **Solange Duplaix** et Mme **Solange Guillaume**, présentée par M. Jacques Bourcart.

La révision du Crétacé du Jura (S. G.) nous a conduites à faire appel à la méthode des minéraux lourds (S. D.) pour étudier quelques formations telles que sables et conglomérats (Albien, Crétacé supérieur et pour comparaisons, quelques sédiments tertiaires), et compléter ainsi les données de la Paléontologie. Les échantillons étudiés se répartissent ainsi :

1. Les sables verts albiens : *Devecey*, *Rozet Fluans*, *Mouthier-Haute-Pierre*, la tranchée des *Grangettes* (Doubs). Ils sont quelquefois consolidés et remaniés à *Boujeons*; aux *Grangettes* c'est un véritable conglomérat [1]. A *Mournans* (Jura), il existe aussi des traces de remaniement [2]. A *Lains* (Jura), ce sont des sables.

2. Les conglomérats. — Les conglomérats de *Pontailler* et de *Velleclaire* (Haute-Saône) étaient rapportés au Cénomanien mais la présence d'Helix et de graine de Chara [3] accompagnant des Microcodium les ont fait attribuer au Tertiaire. Ceux de *Mutigney* sont éocènes ou oligocènes. Dans la Haute Chaîne ceux d'*Onglières* et de *Charbonny* (Jura) sont d'âge controversé [3], [4], [5]. Ceux de *Mouthe* et la *Jougnenaz* contiennent aussi des galets de calcaire à fissurines et des silex (Mouthe). Pour Pierçon [6], ce conglomérat est miocène et, pour d'autres [7], [8], oligocène.

3. Sédiments miocènes. — La « *Molasse* » *de Rochejean* contient quelques galets de calcaire à « Fissurines » et des débris de Mollusques; celle des *Verrières* est datée du Burdigalien par *Echinolampas guebardi* Lambert (dét. Devries); aux *Chaumelles*, ce sont des argiles sableuses à microfaune du Miocène moyen à supérieur; à *Mouthe*, elles sont accompagnées de grès et ont une microfaune très comparable à celle des Chaumelles.

Minéraux lourds. — Les échantillons ont été préparés selon la méthode habituellement employée [9].

Dans ce tableau, les échantillons sont classés suivant les données de l'analyse minéralogique.

L'Albien est caractérisé par l'abondance de minéraux du cortège granitique associés à des minéraux de métamorphisme. La fraction légère est surtout quartzeuse, les quartz roses sont peu abondants, les grains sont habituellement émoussés; on rencontre dans quelques gisements de granulométrie plus grossière de petits galets quartzeux également arrondis.

Les conglomérats éocènes et oligocènes [10] ont à peu près la même composition minéralogique que les formations albiennes; peut-être un peu moins de minéraux de métamorphisme. Les quartz sont abondants, en général, et plutôt émoussés. On rencontre, comme dans

l'Albien, quelques gisements de granulométrie plus grossière renfermant de petits galets quartzeux arrondis, des concrétions ferrugineuses en voie d'altération, des moulages d'organismes en silice, des quartz, grès et quartzites roses; dans d'autres gisements ce sont, associés aux quartz incolores et roses émoussés, des prismes hyalins bipyramidés, soit individuels, soit diversement accolés. La glauconie est présente dans presque tous les gisements.

Au Miocène la composition minéralogique est très différente. Les minéraux du cortège granitique, de même que la staurotide, le disthène et l'andalousite deviennent rares et sont remplacés par l'épidote et le

	tourmaline	zircon	grenat	rutile	anatase	brookite	sphène	staurotide	disthène	andalousite	chloritoïde	épidote	amphibole	glaucophane	corindon	monazite
DEVECEY	29	34	3	12	4			15	1	1		1			+[1]	
ROZET FLUANS	35	24	1	6	3			27	3						1	
MOUTHIER	49	9		2	2			29	4	4					1	
Les GRANGETTES	37	15		21	6			19	2							
BOUJEONS	46	8	1	6	5	+		22	11	1						
TRANCHÉE DES GRANGETTES	35	29	4	4	7	1		14	2	3		1				
MOURNANS	17	35	1	27	7			9	4			+				
LAINS	43	18	1	7	9	1		13	3	2	1	2				+
PONTAILLER	11	88	1	11	4			1	2							2
VELLECLAIRE	18	44	3	17	6	1		8	3	+		+				
MUTIGNEY	26	37	+	12	8	1		13	2	1		+				
ONGLIÈRES	50	10		4	3			28	4	1		+				
CHARBONNY	38	33		6	3			14	3			3				+
MOUTHE	23	31		10	1			30	5						+	
JOUGNENAZ	20	45	2	18	9	1		4				1				
ROCHEJEAN	2	7	5	1	1	+	+	1		+		83	+	+		
Les VERRIERES	1	6	24	1	1		2	2		1	+	59	1	1		1
Les CHAUMELLES	1	2	23				2	1			1	67	2	1		
MOUTHE	1	3	18	+		+	1	1		+		75		1		

(1) Le signe + indique < 0,05 %.

grenat associés aux amphiboles : hornblendes, verte et brune, actinote, trémolite, glaucophane. Les minéraux lourds sont beaucoup plus abondants que dans les formations plus anciennes. Les quartz sont, en général, peu abondants et non usés. On trouve aussi un peu de quartz rose, du mica blanc, de la chlorite et de la glauconie. Aux Verrières et à Rochejean (base du Miocène), le quartz est émoussé et plus abondant.

Conclusion. — L'Albien : formation marine où la glauconie est, en général, abondante, a emprunté son matériel à des roches cristallines, le remaniement est mis en évidence par l'émoussé du quartz et des petits galets siliceux, de même que par la présence de quartz roses originaires du Trias.

Les conglomérats éocènes et oligocènes ont une fraction sableuse dont la composition minéralogique est sensiblement la même, pour les minéraux lourds, que celle de l'Albien. Les minéraux lourds de Onglières, Charbonny et Mouthe permettent de les classer dans ce groupe. Ceux de Pontailler et de Velleclaire confirment les données, peut-être un peu succinctes, de la Paléontologie et leur attribution à l'Éocène-Oligocène.

L'émoussé des quartz et des petits galets est une preuve du remaniement de ces sables. Une grande partie du matériel, surtout lourd, doit provenir de l'Albien, la glauconie est d'ailleurs présente dans presque tous les gisements; mais l'Albien n'est pas la seule source, les quartz, grès et quartzites roses mettent en évidence la participation des formations triasiques (soit directement, soit par l'intermédiaire de l'Albien) et les concrétions ferrugineuses celle du « Sidérolithique ».

QUANT AU MIOCÈNE, sa composition minéralogique atteste l'arrivée d'un matériel nouveau caractérisé par : épidote, hornblende, actinote, glaucophane, grenat, minéraux issus de roches tout à fait différentes, tant par leur composition minéralogique que par leur origine géographique. Ce sont les minéraux « alpins » de A. Vatan ([11]). Les quartz y sont non usés ou faiblement émoussés. Des traces de remaniement se rencontrent parfois sur une partie des minéraux lourds communs aux trois formations et sont surtout sensibles dans les gisements représentant la base du Miocène.

Dans des régions voisines, Savoie et Suisse (région de Morges), ([12]), ([13]), le grenat et l'épidote se rencontraient déjà à l'Oligocène en proportions importantes. A. Vatan ([11]) étudiant la sédimentation détritique dans la zone subalpine et le Jura méridional avait constaté que la composition minéralogique de la base de l'Oligocène est peu différente de celle de l'Éocène, mais que, en montant dans la série, épidote, glaucophane, grenat commencent à apparaître timidement. Dans notre région, plus septentrionale, l'arrivée de ces minéraux ne se produit qu'au Miocène avec la transgression burdigalienne, mettant ainsi en évidence un retard dû aux conditions paléogéographiques et soulignant l'opposition entre le régime subcontinental de l'Oligocène et celui franchement marin du Miocène.

(*) Séance du 26 février 1962.
(1) S. FRANÇOIS, *Bull. Soc. Hist. Nat. Doubs*, 59, 1955, p. 57.
(2) S. et A. GUILLAUME, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 1961 (sous presse).
(3) S. FRANÇOIS et J. SIGAL, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1957, p. 168.
(4) M. BERTRAND, *Feuille géologique au 1/80 000e, Lons-le-Saunier*, 1re éd., 1884.
(5) CH. WEBER, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7, III, 1, 1961, p. 93.
(6) M. PIERÇON, *Bull. Soc. Hist. Nat. Doubs*, 41, 1932, p. 54.
(7) S. FRANÇOIS, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 250, LIV, 1956, p. 45.
(8) D. AUBERT, *Mém. Soc. Vaudoise Sc. Nat.*, 76, XII, 1959, p. 93.
(9) S. DUPLAIX, Béranger, Paris, 2e éd., 1958.
(10) Il n'est pas possible actuellement de distinguer les conglomérats éocènes et oligocènes (A. LEFAVRAIS-RAYMOND, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7, III, 1961, p. 82).
(11) A. VATAN, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1949, p. 102.
(12) A. VATAN, P. E. ROUGE et F. BOYER, *Rev. Inst. Fr. Pétrole et Ann. Combustibles liquides*, 12, n° 4, 1957.
(13) J.-P. VERNET, *Bull. Labo. Géol. Minéral. Géophys. et Musée Géol. Université Lausanne*, 125, 1958.

PÉTROGRAPHIE. — *Sur la nature des laves permo-triasiques de la région de Niort (Aude).* Note (*) de Mlle **Nicole Morre** et M. **Jean Thiébaut**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans la région de Niort (Aude), on connaît depuis fort longtemps des intercalations de roches volcaniques dans les pélites rouges du Permo-Trias. Ces roches, considérées jusqu'à présent comme des mélaphyres ou des basaltes, n'ont fait l'objet que d'une ancienne et brève étude pétrographique de M. Viguier ([1]). Leur extension a été précisée par M. Casteras ([2]). Nous nous proposons dans cette Note de montrer que les laves de Niort doivent être, en fait, rapportées à des *albitophyres* très comparables à ceux du Trias des Alpes.

Les échantillons étudiés proviennent d'un affleurement situé à 600 m à l'Ouest de Niort, le long de la route qui joint cette localité au village de Camurac. La puissance de la formation volcanique est de l'ordre de 3 m. La roche est mésocrate, généralement massive, exception faite d'un petit niveau vacuolaire à la base.

Observée en lames minces, la roche présente une structure intersertale. Elle est formée des minéraux suivants :

a. Pour 61 %, par des feldspaths en baguettes de 0,2 à 0,5 mm. L'*albite* (An_5, $2V = + 78°$) est environ dix fois plus abondante que l'*orthose* ($2V = - 56°$). Cette albite est souvent altérée en séricite et contient de petites inclusions de chlorite disposées le long des plans de clivages; les extrémités des éléments de mâcles sont fréquemment tordus.

b. D'anciens cristaux de *péridots* et de *pyroxènes* (3 %) ne sont reconnaissables que grâce à leurs formes extérieures soulignées par un épais liséré d'oligiste. Ils sont en effet entièrement pseudomorphosés, soit en chlorite, soit en muscovite, soit, le plus généralement, en un minéral micacé pléiochroïque dans les teintes jaune-jaune brun à biréfringence voisine de 25. Parfois, dans certains grains d'olivine, on peut observer un peu de quartz.

c. La *chlorite* (16 %) forme l'essentiel de la mésostase, le quartz (1 %) et l'apatite ne jouent qu'un rôle accessoire.

d. Les minerais (19 %) sont constitués surtout par des paillettes d'*oligiste*; l'*ilménite*, moins abondante a une répartition très irrégulière.

Une analyse chimique de cette roche (M. Patureau et ses collaborateurs) a donné :

SiO_2	52,80	Na_2O	6,15
Al_2O_3	16,75	K_2O	1,95
Fe_2O_3	12,05	P_2O_5	0,35
FeO	2,15	TiO_2	1,20
MnO	0,07	H_2O^-	0,32
MgO	2,65	H_2O^+	2,40
CaO	1,03	CO_2	0

Cette analyse met en évidence une grande pauvreté de la roche en CaO et une quantité de SiO_2 relativement faible. Ces caractères chimiques joints à l'abondance des feldspaths alcalins et à la présence, bien qu'en quantités relativement peu importantes, de « fantômes » de péridots et de pyroxènes permettent raisonnablement de ranger cette roche parmi les albitophyres et plus précisément parmi les spilites.

L'absence de calcite, de zoïsite, d'épidote, de tout minéral contenant du calcium, la présence simultanée d'orthose et d'albite montrent clairement que cette dernière a un *caractère primaire*; elle ne provient pas d'un phénomène d'albitisation tardive. Tous les minéraux *actuels* correspondent à une paragenèse de basse température; seuls se sont formés à une température plus élevée les pyroxènes et les péridots pseudomorphosés vraisemblablement très tôt après leur cristallisation.

Tous ces faits montrent qu'il existe entre les albitophyres de Niort et les albitophyres du Trias alpin tels qu'ils ont été décrits maintes fois et tout récemment encore par Cl. Alsac (3), J. Sarrot-Reynauld (4); et J. L. Tane (5), une étroite parenté de constitution minéralogique et chimique et sans doute aussi une genèse magmatique analogue.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) *Thèses Sc.*, Paris, 1887, 308 pages.

(2) *Bull. Carte géol. Fr.*, 37, n° 189, 1933, 525 pages; *Carte géol. France au* 1/80 000e, *Feuille de Quillan*, n° 254, 2e édit.

(3) *Travaux Labo. géol. Grenoble*, 37, 1961, p. 30-67.

(4) *Travaux Labo. géol. Grenoble*, Mém. n° 2, 1961, 1er tome, 208 pages.

(5) *Travaux Labo. géol. Grenoble*, 37, 1961, p. 157-166.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Besançon.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Un sable calcaire sur la côte Nord de la Bretagne, à Primel-Trégastel (Finistère).* Note (*) de Mlle **Armelle Rouvillois** et M. **Dominique Boulanger**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le prélèvement d'un échantillon de sable sur l'estran d'une petite plage située sur la face Est de la pointe de Primel (commune de Plougasnou, Finistère) a révélé une teneur inattendue en carbonate de calcium. La région est constituée par un massif granitique recoupé par des épidiorites. Or, les minéraux de ces roches ne jouent qu'un rôle très secondaire dans la nature de ce sable. Une étude complète de l'échantillon a donné les résultats suivants :

Étude sédimentologique. — L'analyse granulométrique a montré que la *fraction fine* (0,050 mm) représente seulement 0,1 % du sédiment. La portion argileuse est donc nulle. Sur la *fraction grossière*, les paramètres de la courbe cumulative en coordonnées semi-logarithmiques ont été déterminés : 0,180 mm pour la médiane, le classement ou « sorting index » de Trask est de 1,24.

Il ressort de ces résultats que ce sable calcaire est assez fin, très bien classé sous l'influence de courants relativement faibles.

Le *calcaire, uniquement d'origine organogène*, a été dosé. Il représente 90 % du sédiment.

L'*étude morphologique des quartz*, sur le résidu insoluble, a révélé des grains principalement non usés, avec quelques grains émoussés-luisants, dont l'usure ne se porte que sur les arêtes et les angles. Il s'agit d'un matériel encore très primitif, comme il est fréquent sur les côtes bretonnes, au voisinage de l'embouchure des petits fleuves côtiers (ici rivière de Morlaix).

Les *minéraux lourds*, étudiés en frottis, sont, par ordre d'abondance : actinote-hornblende, biotite, muscovite, chlorite (parfois à aiguilles de rutile); présence de tourmaline, sphène, jadéite et amphibole brune (1). Cette association de minéraux lourds est celle qui caractérise les roches basiques, dont les pyroxènes ont été transformés, par altération hydrothermale, en actinote évoluant elle-même en hornblende. L'apport principal serait dû à la désagrégation d'un gisement d'épidiorite voisin, celui des granites environnants étant secondaire.

Étude micropaléontologique. — Les *Bryozoaires* forment certainement les trois quarts des éléments organogènes.

Ensuite, les Foraminifères sont représentés par les espèces suivantes : *Textularia sagittula* Defrance, *T. cf. truncata* Hoglünd, *Pyrgo depressa* d'Orb. *Quinqueloculina akneriana* d'Orb., *Q. angularis* d'Orb., *Q. bicornis* (Walker) var. *angulata* Williamson, *Q. cliarensis* Heron-Allen et Earland, *Q. lata* Terquem, *Q. lamarckiana* d'Orb., *Q. semilunum* (Linne), *Q. subrotunda* (Montagu), *Spiroloculina depressa* d'Orb., *Lenticulina* sp., *Globulina gibba* d'Orb., *Entosolenia orbignyana* (Seguenza), *E. orbignyana* (Seguenza), var. *elliptica* Aurouze, *Spirillina limbata* Brady, *S. wrightii* Heron-Aleen

et Earland, *Discorbis bertheloti* (d'Orb.), *D. globularis* (d'Orb.), *D. nitidus* (Williamson). *D. cf. mamilla* (Williamson), *D. rosacea* (d'Orb.) *Streblus beccarii* (Linne), *Cibicides lobatulus* (Walker et Jacob), *C. refulgens* Montfort, *Dyocibicides biserialis* Cushman et Valentine, *Elphidium advenum* (Cushman) *E. crispum* (Linne), *Planorbulina acervalis* Brady, *P. mediterranensis* d'Orb., *Acervulina inhearens* Schultze. C'est une microfaune d'espèces benthiques de faible profondeur, dans laquelle les genres *Discorbis* et *Cibicides* sont représentés par de nombreux individus.

Les Ostracodes ne sont pas rares, avec les espèces suivantes :

Bairdia cf. *bradyi* van den Bold. *Leptocythere pellicuda* (Baird) *Hemicythere villosa* (Sars). *Heterocythereis albomaculata* (Baird), *Aurila convexa* (Baird), *Carinocythereis carinata* (Roemer), *Loxoconcha rhomboidea* (Fischer), *Hischmannia tamarindus* (Jones), *Cytheropteron* sp., *Cytherure* sp. (Déterminations faites par M[lle] V. Molinari).

Il faut signaler la présence de spicules d'éponges siliceuses : *Tetractinellidæ*, ainsi que des débris d'Algues corallines et d'Oursins. Les Algues lithothamniées sont absentes.

On voit donc qu'il ne s'agit pas d'un Maërl au sens strict du terme, puisqu'il n'y a pas de Lithothamiées, mais d'un sable à Bryozoaires.

En conclusion, l'existence d'un sable calcaire organogène sur la côte granitique de la Bretagne nous a semblé intéressante à signaler, la nature de ce sédiment étant indépendante du substratum.

En dehors des plages à Maërl, déjà bien connues, il existe donc des sables calcaires qui pourraient être aussi une source de carbonate de chaux pour cette région qui en est si dépourvue. Il est donc dans nos intentions de rechercher la localisation de tels sables sur la côte.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) Les déterminations ont été aimablement contrôlées par M[me] Ters.

(*Laboratoire de Micropaléontologie de la Faculté des Sciences de Paris.*)

GÉOCHIMIE. — *Détermination semi-quantitative du sélénium dans les minéraux et les sols par chromatographie ascendante sur papier.* Note (*) de M. **Henri Agrinier**, présentée par M. Jean Wyart.

Le sélénium (Se^{4+}) est séparé par un solvant composé d'alcool méthylique, d'alcool éthylique, d'eau, d'acide fluorhydrique, d'acide nitrique, et révélé par l'iodure de potassium. L'application de cette méthode à la recherche du sélénium dans les minéraux et dans les sols permet d'évaluer jusqu'à 10.10^{-6} de cet élément.

Des méthodes de séparation et de dosage du sélénium ont déjà été décrites [1], [2], mais nous avons essayé de mettre au point une séparation plus simple, plus rapide et de trouver un réactif plus sensible que ceux utilisés ordinairement en chromatographie [1], [2].

La méthode que nous décrivons est basée sur la solubilité du sélénium (Se^{4+}) sous forme de sélénite de sodium en milieu sodique 0,2 N dans un solvant composé d'alcool méthylique, d'alcool éthylique, d'eau, d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique. Le réactif utilisé pour révéler le sélénium est une solution aqueuse d'iodure de potassium [3]. Dans nos conditions d'expérience, le sélénium se manifeste sous forme d'une bande brune. Cette coloration est due à l'iode libéré par l'action de Se^{4+} sur l'iodure de potassium. Le dosage s'effectue soit par comparaison visuelle avec des colorations étalons soit par densitométrage. En effet les caractéristiques excellentes de la tache après révélation (finesse, netteté, isolement) nous permettent de faire un dosage du sélénium par densitométrie directe du chromatogramme. La hauteur des pics de la courbe de densitométrage est proportionnelle à la teneur en sélénium.

Nous avons également essayé un autre réactif du sélénium la « diamino-3.3′ benzidine » [3]. Dans nos conditions d'expérience ce réactif est spécifique du sélénium mais sa limite de sensibilité (50.10^{-6}) est inférieure à celle de l'iodure de potassium. Ce réactif donne avec le sélénium une coloration jaune virant rapidement à l'orange.

Le solvant que nous décrivons et le mode de mise en solution que nous employons permettent de séparer Se^{4+} d'un grand nombre d'éléments. Dans le tableau I nous indiquons la valeur des R_f ainsi que les colorations obtenues avec quelques éléments.

Essais pratiques et résultats. — L'application de cette méthode à la recherche du sélénium dans les minéraux [4], [5], [6] et les sols nous donne de très bons résultats. Nos essais ont été effectués sur des tellurures, des sulfures et des sulfosels; nous avons d'autre part utilisé cette méthode pour la détermination du sélénium dans certains échantillons uranifères français et en particulier dans un minéral contenant à la fois de l'uranium, du sélénium et du plomb. Dans le minerai primaire ainsi que dans certaines

TABLEAU I.

Alcool méthylique	45 ml
Alcool éthylique	45
Solvant : Eau	12
Acide fluorhydrique (D 1,14)	3
Acide nitrique (D 1,33)	0,50
Réactif : solution aqueuse à 3 % d'iodure de potassium	

Éléments.	R_f.	Couleur.
Ge^{4+}	0,01	Néant
Te^{4-}	0,55	Jaune brun
Se^{4-}	0,75	Brun
As^{5-}	0,95	»

zones altérées nous avons trouvé des teneurs en sélénium de l'ordre de 1 à 2 %.

Nous donnons dans le tableau II quelques résultats

TABLEAU II.

Minéraux.	Origine.	
Bismuthinite BiS_3	Tazna (Bolivie)	0,2 %
	Llallagua (Bolivie)	0,075
	Persberg (Suède)	0,080
	Meymac (France)	0,050
Tétradymite $Bi_2Te_2S_3$	« Indice de Testa » (Corse)	0,3
	Csiklova (Hongrie)	0,6
Métacinabre HgS	Guadalcazar (Mexique)	0,8
Kobellite $Pb_2(Bi, Sb)_2S_5$	Vena (Suède)	0,08
Te natif	Boulder County (Colorado)	0,10

Nous terminons actuellement la mise au point d'une méthode de détermination semi-quantitative du tellure en vue de son application à la recherche de cet élément dans les minéraux et les sols.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) E. LEDERER et M. LEDERER, *Chromatography, a review of principles and applications*, Elsevier Publishing Company, 1953, p. 339.

(2) E. G. WEATHERLEY, *The Analyst*, 81, n° 964, p. 404 à 408.

(3) C. DUVAL, *Traité de microanalyse minérale*, IV, Presses Scientifiques Internationales, 1957, p. 680.

(4) E. S. DANA, *System of Mineralogy*, 1, John Wiley and Sons, New York, 1944.

(5) V. M. GOLDSMITH, *Geochemistry*, The Clarendon Press, Oxford, 1954.

(6) J. GEOFFROY, A. GERSTNER et P. LAFORGUE, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1336.

*(Service de Minéralogie,
Centre d'Études nucléaires de Fontenay-aux-Roses.)*

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Enregistrement et analyse spectrale des vibrations très basse fréquence du champ magnétique terrestre dans la gamme 1 à 50 Hz.* Note (*) de MM. **Roger Gendrin** et **Robert Stefant**, présentée par M. Jean Coulomb.

Introduction. — Depuis quelques années, l'étude des phénomènes magnétiques de fréquences comprises entre 1 et 50 Hz a pris une certaine extension (1). Par ailleurs, la technique d'enregistrement sur magnétophone lent et de lecture sur magnétophone rapide a été utilisée avec succès (4), (5), (6). C'est pourquoi nous avons pensé utiliser le fluxmètre intégrateur mis au point par l'un d'entre nous (7), (8) (particulièrement sensible dans la bande 0,05-20 Hz) conjointement avec un enregistrement sur magnétophone.

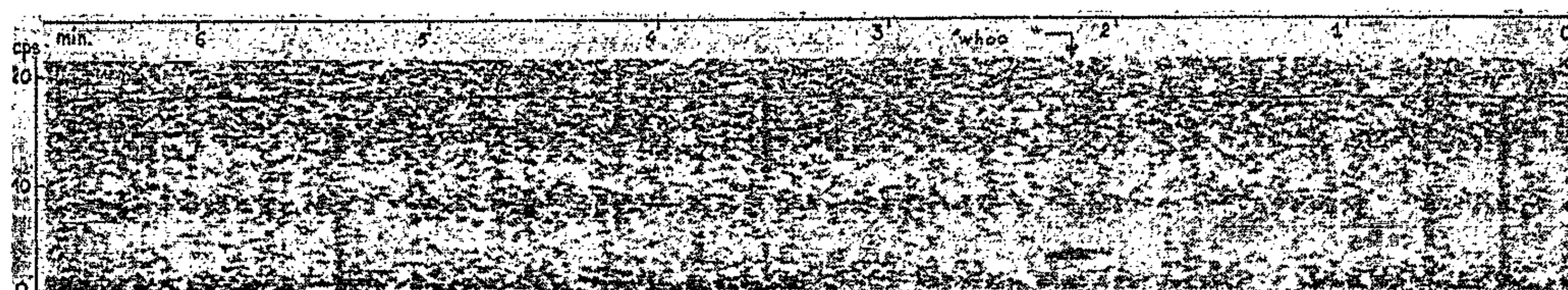


Fig. 1. — Sonagramme montrant les fréquences 8, 14 et 21 Hz. La fréquence continue vers 18 Hz est probablement un sous-harmonique du secteur.

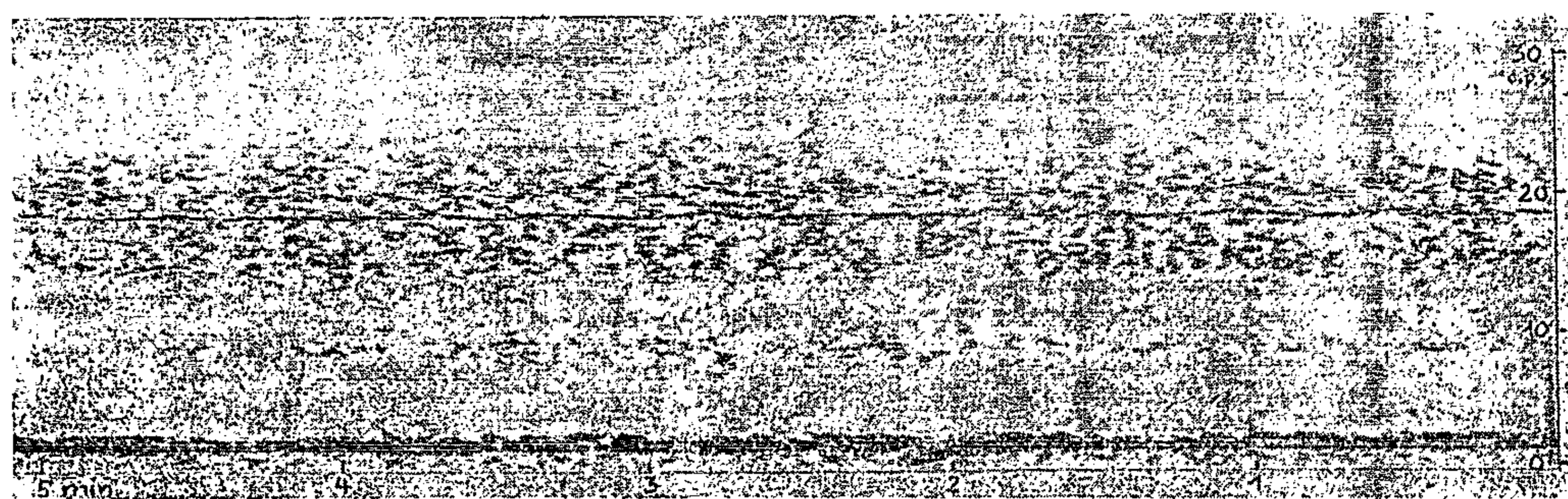


Fig. 2. — Deux « whoo » successifs. Lorsqu'on écoute le phénomène dans un haut-parleur, on a l'impression d'un jappement sourd. D'où le nom.

Détection et enregistrement. — L'appareil détecteur est un fluxmètre à contre-réaction capacitive déjà utilisé à l'Observatoire Géomagnétique de Chambon-la-Forêt. Les sondes, au nombre de 6, sont placées dans la direction de la composante horizontale du champ magnétique terrestre. Après amplification suivant la méthode décrite dans la référence (8), le signal est envoyé sur une piste d'un magnétophone Sareg-Garreau à défilement lent (0,475 cm/s). Avec cette vitesse de défilement, une bobine de 740 m permet un peu plus de 42 h d'enregistrement continu.

Dépouillement. — Les bandes magnétiques sont relues à une vitesse de 78 cm/s et enregistrées sur sonagraphe. Le rapport de vitesses étant de 160 ramène la bande 0-50 Hz dans la gamme 0-8 kHz qui est celle du sonagraphe utilisé.

Sensibilité et bande passante. — L'étalonnage est effectué à l'aide de deux bobines de 1,20 m de diamètre placées symétriquement à 30 m des sondes. Un générateur très basse fréquence permet d'induire un champ artificiel d'amplitude connue et d'obtenir la sensibilité et la bande passante de l'appareillage. Celle-ci est de 0,3 à 25 Hz à 3dB d'affaiblissement. Malheureusement, dans les premiers enregistrements reproduits ici, cette bande présentait une bosse d'environ 3 dB entre 15 et 20 Hz, ce qui produit un renforcement de l'opacité des sonagrammes dans cette région.

Les plus faibles champs donnant une trace visible sur les sonagrammes ont une amplitude inférieure à $5.10^{-4}\gamma$.

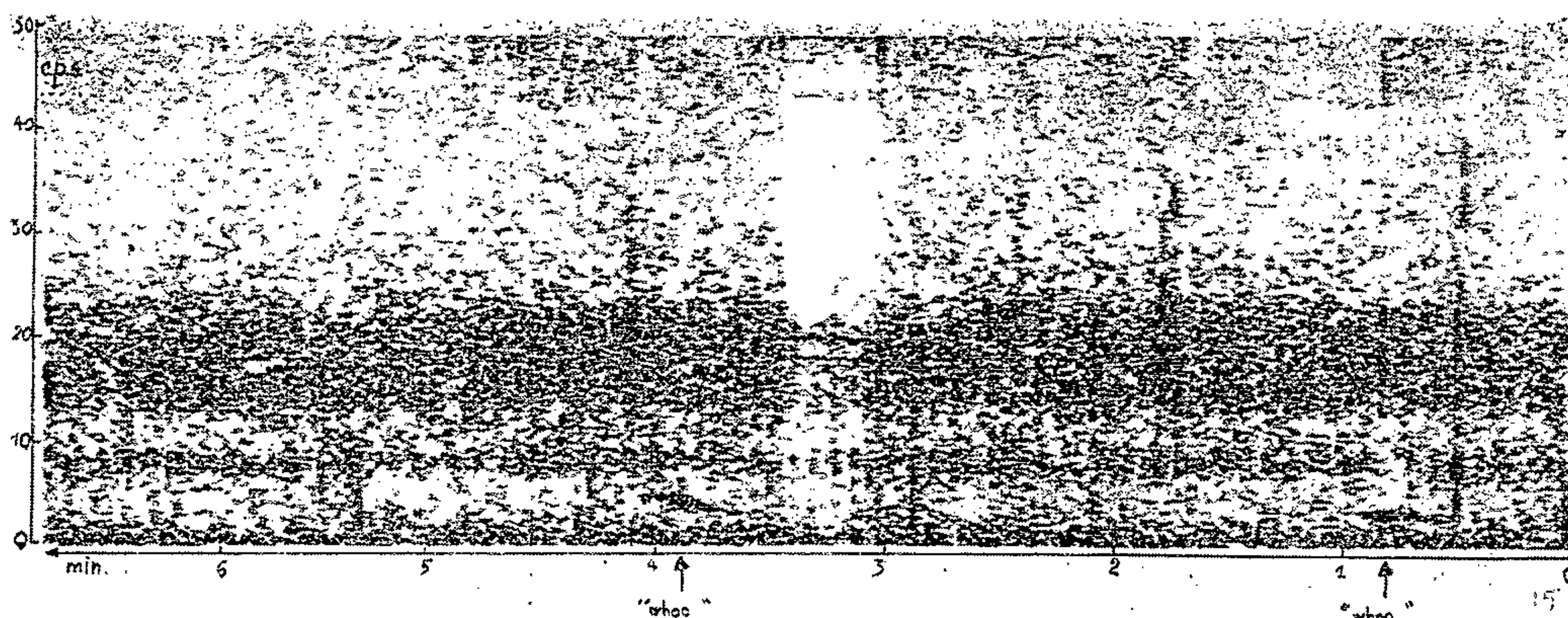


Fig. 3. — Enregistrement de perles.

Résultats. — Les enregistrements d'une dizaine de jours ont été analysés (*fig.* 1, 2, et 3). On remarque :

1° Une émission presque continue très apparente à la fréquence de 8 Hz (*fig.* 1). Il s'agit de la résonance de la cavité terre ionosphère (dont la fréquence propre est de l'ordre de c/λ, où λ est la circonférence terrestre). C'est la deuxième fois (9) que cette résonance est mise en évidence autrement que par des moyens d'intégration numérique (10), (11).

Les « harmoniques » à 14 et 21 Hz sont peu visibles sur les enregistrements photographiques, à cause de la bosse dans la courbe de réponse. On peut cependant voir qu'ils ont une finesse moins grande que le fondamental comme le suggère la théorie (13), (14). Une amélioration de l'appareillage sera effectuée en vue de l'obtention de tous les harmoniques et de leur étude détaillée.

2° Environ 10 fois par jour — encore qu'aucune étude précise n'ait été faite — apparaissent des signaux durant environ 20 s et dont la fréquence,

constante ou non, se situe aux environs de 4 à 5 Hz (*fig.* 2). Ces signaux pourraient être les signaux magnétiques produits par les météores et cherchés dans une gamme de fréquence plus basse [0,03 à 0,2 Hz ([15]) ou 1,5 à 2 Hz ([16])] et par des dispositifs intégrateurs. Naturellement, une étude systématique reste à faire.

3° Le 29 décembre 1961, entre 17 et 19 h T. U. des oscillations en perles de période environ 0,6 s et d'amplitude $4.10^{-3}\,\gamma$ étaient enregistrées à l'Observatoire de Chambon-la-Forêt, sur les enregistreurs magnétique et tellurique pour pulsations rapides ([17]). Ces perles furent également enregistrées par notre appareillage (*fig.* 3). Le noircissement interrompu correspond à la lente modulation des perles. Par saturation, en augmentant le niveau d'enregistrement, les harmoniques apparaissent, rendant plus visible cette modulation, mais ce phénomène ne correspond pas à une émission simultanée de deux fréquences comme il a été annoncé ([6]).

Ces phénomènes se produisant à très basse fréquence, l'enregistrement direct et la lecture sur magnétophone sont délicats. Une transposition par modulation de fréquence et une multiplication de vitesse supplémentaire sont à l'étude pour l'enregistrement des phénomènes dans la bande 0,1 à 5 Hz.

Ce travail a été entrepris dans le cadre du Groupe de Recherche Ionosphérique et du Département C. D. S. du C. N. E. T. par R. Gendrin (G.R.I.) et R. Stefant (Laboratoire de Radioélectricité de la Faculté des Sciences, B. P. 09, Fontenay-aux-Roses).

(*) Séance du 26 février 1962.

([1]) *Cf.*, entre autres, les références [([2]) à ([5])].

([2]) E. MAPLE, Communication au Congrès d'Helsinki, 1960.

([3]) D. J. EVANS, Pacific Naval Laboratory, Note 60-34, 1960 (non publié).

([4]) A. CECCHINI, G. DUPOUY, J. ROQUET et E. SELZER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4023.

([5]) H. J. DUFFUS, P. W. NASMYTH, J. A. SHAND et Sir C. WRIGHT, *Nature*, 181, 1958, p. 1258 et Communication au Congrès d'Helsinki, 1960.

([6]) L. R. TEPLEY, *J. Geoph. Res.*, 66, 1961, p. 1651.

([7]) R. STEFANT, *Comptes rendus*, 257, 1960, p. 857.

([8]) P. GRIVET, M. SAUZADE et R. STEFANT, *Rev. gén. Electr.*, 70, 1961, p. 317.

([9]) J. E. LOKKEN, J. A. SHAND, C. S. WRIGHT, L. H. MARTIN, N. M. BRICE et R. A. HELLIWELL, *Nature*, 192, 1961, p. 319.

([10]) M. BALSER et C. A. WAGNER, *Nature*, 188, 1960, p. 638 et *J. Res. of the N. B. S.*, 64 D, 1960, p. 415.

([11]) Il ne pouvait notamment être obtenu avec l'appareillage utilisé dans ([12]).

([12]) R. BENOIT et A. HOURI, *Ann. Géophys.*, 17, 1961, p. 370.

([13]) H. R. RAEMER, *J. Res. of the N. B. S.*, 65 D, 1961, p. 581.

([14]) J. GALEJS, *I. R. E. Transactions on antenna and propagation*, AP 9, 1961, p. 554.

([15]) W. H. CAMPBELL, *J. Geoph. Res.*, 65, 1960, p. 2241.

([16]) A. W. JENKINS et C. A. PHILIPPS, *J. Geoph. Res.*, 65, 1960, p. 1617.

([17]) M. Petiau, responsable de ces enregistreurs, nous a aidés de façon constante.

PÉDOLOGIE. — *Relation entre érosion et stabilité structurale du sol.* Note (*) de MM. **Paul Quantin** et **André Combeau**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Mise en évidence d'une relation entre l'intensité de l'érosion et la composition granulométrique des produits transportés, d'une part, et l'indice d'instabilité structurale du sol, d'autre part.

L'érosion du sol par l'eau est sous la dépendance de facteurs de nature très différente : intensité et répartition des précipitations, topographie, importance du couvert végétal, etc. Le rôle du facteur sol est généralement étudié indirectement, à travers les effets des diverses techniques culturales. L'objet de cette Note est de montrer l'existence d'une relation directe entre l'érosion et les propriétés physiques du sol.

Nous utilisons dans ce but les résultats de mesures effectuées au cours de l'année 1960 sur les parcelles expérimentales d'étude de l'érosion de la Station Agricole de Grimari (République Centrafricaine). Ces parcelles sont au nombre de 10, réparties en deux blocs correspondant à deux types de sols différant par leur texture et leur pente. Les matériaux entraînés par ruissellement ou en suspension sont recueillis dans des cuves, pesés et analysés. Par ailleurs, sur le sol des parcelles, nous déterminons l'indice d'instabilité structurale défini par S. Hénin. Rappelons que cet indice rend compte de la résistance offerte par les mottes à l'action de l'eau; dans les terres stables, les mottes ne se débitent pas au cours d'une humectation.

	Caractéristiques des parcelles.						Matériaux érodés.			
	Parcelle.	Longueur.	Pente (%).	A + L (%).	I_s.	*d*.	Tonnage (kg/ha).	Tonnage ajusté (kg/ha).	A + L (%).	$\frac{L}{A}$ (%).
Bloc A....	1	40	3	26,0	0.24	0.30	1 550	1 396	76,5	58
	2	32,5	3	32,5	0,87	0.60	3 373	3 373	86,4	23
	3	32.5	3	30.0	1,00	0.64	485	–	81,6	28
	4	32,5	3	31.0	0,54	0.45	3 577	3 577	80.7	39
	5	32.5	3	33.0	1.08	0.69	4 383	4 383	88,5	21
	6	40	3	30.0	0.84	0,63	5 041	4 541	88,4	24
	7	40	3	32.0	0,80	0,57	5 202	4 686	85,2	29
Bloc B....	8	21 5	5	16,0	0,24	0,29	1 848	1 108	75,1	57
	9	21,5	5	21.0	0,65	0.46	4 580	2 718	81,4	32
	10	21.5	5	21.0	0.50	0.37	5 659	3 395	79,5	33

Les divers traitements appliqués aux parcelles entraînent une évolution différente de l'indice d'instabilité dans le temps : on constate que les parcelles témoins sous savane, dont le sol n'est pas travaillé, ont conservé une bonne stabilité structurale ($I_s = 0,24$) alors que les parcelles cultivées ont subi une dégradation plus ou moins poussée, mais maximale dans le

cas de la parcelle cultivée sans apport de fumure organique ($I_s = 1,08$). Le calcul fait apparaître que la stabilité structurale est en relation directe avec la teneur du sol en carbone, les sols les plus riches en éléments fins étant, au contraire, caractérisés, toutes choses égales d'ailleurs, par un indice d'instabilité plus élevé que les sols les plus sableux.

Signalons que nous avons dû éliminer les résultats de la parcelle 3 dans laquelle la préparation de billons larges a entraîné une perturbation considérable de l'horizon superficiel du sol.

Si l'on compare les tonnages de terre érodée par unité de surface sur les diverses parcelles (exprimés en kilogrammes par hectare), on constate qu'ils ne sont apparemment pas liés de façon très étroite à l'indice d'instabilité structurale du sol de la parcelle correspondante. Ce fait est imputable, d'une part aux différences de pente entre les deux blocs de parcelles, d'autre part aux longueurs de pentes différentes, à superficie égale, pour les parcelles 6 et 7. Pour cette raison nous avons appliqué aux tonnages de terre érodée deux facteurs correctifs proposés par Zingg selon lequel la perte en terre est proportionnelle à la puissance 1,4 du degré de pente et à la puissance 0,5 de la longueur de pente. Nous obtenons alors un tonnage ajusté qui correspondrait à des parcelles de 8 × 32,5 m sur pente de 3 %.

On constate que ce tonnage ajusté est en corrélation étroite avec l'indice d'instabilité structurale (exprimé en logarithme), l'intensité de l'érosion croissant régulièrement avec cet indice. Le tonnage global érodé tend vers zéro lorsque l'indice tend lui-même vers zéro, c'est-à-dire lorsque la stabilité structurale tend vers son maximum.

Si, au lieu du tonnage global transporté, on étudie la composition des matériaux érodés, on constate qu'elle est très étroitement liée à la stabilité structurale du sol de la parcelle correspondante. La proportion d'éléments fins 0-20 μ (argile + limon), toujours élevée, augmente régulièrement avec l'indice d'instabilité, passant de 75 à 90 % lorsque I_s croît de 0,25 à 1,0.

De plus, on constate que, parmi ces éléments fins, la proportion relative de l'argile augmente avec l'indice d'instabilité, le rapport limon (2-20 μ)/argile (0-2 μ) passant de 0,58 à 0,20 quand l'indice passe de 0,25 à 1,0.

L'un des éléments qui permettent de définir l'indice d'instabilité structurale est particulièrement lié à la nature des produits érodés : c'est le taux de dispersion, rapport du taux d'éléments fins spontanément en dispersion après prétraitement de l'échantillon au benzène, au taux de ces mêmes éléments obtenu par analyse granulométrique, c'est-à-dire après addition d'un produit dispersant (hexamétaphosphate de soude, par exemple). La proportion d'éléments fins 0-20 μ dans les dépôts d'érosion est rigoureusement proportionnelle à ce taux de dispersion *d*. L'équation de la droite de régression trouvée est la suivante :

$$(A + L)\ \% = 33,7d + 66,2, \qquad r = 0,990 \text{ pour 8 degrés de liberté.}$$

Si l'on étudie les quantités totales d'éléments fins entraînés par unité de surface, en multipliant le tonnage ajusté par le pourcentage de ces éléments dans les dépôts, on observe que la quantité des particules de diamètre compris entre 0 et 20 μ arrachée par l'érosion augmente très vite avec l'indice d'instabilité. Il en est de même pour les particules argileuses (0-2 μ). Par contre, le rapport limon entraîné par unité de surface-argile entraînée par unité de surface, diminue lorsque l'indice augmente.

L'ensemble de ces observations, portant à la fois sur les tonnages transportés et la composition granulométrique des produits d'érosion, tend à démontrer d'une part que l'intensité de l'érosion augmente avec l'instabilité structurale, et que, dans ces conditions, les produits entraînés sont de plus en plus fins : sur un sol ayant atteint un stade maximal d'instabilité structurale, l'érosion n'entraînerait pratiquement plus que des éléments fins, le rapport limon/argile nous permettant de préciser que la quasi totalité de ces éléments seraient de diamètre inférieur à 2 μ. A l'opposé, sur un sol parfaitement stable, l'entraînement par ailleurs faible ne porterait que sur les éléments grossiers (sables) et les limons.

En conclusion, dans la région étudiée, il apparaît que, pour un degré de pente, une longueur de pente et sous une pluviométrie donnés, le tonnage de terre entraînée par érosion augmente avec l'instabilité de la structure du sol. De plus, la composition des produits entraînés dépend très étroitement de cet instabilité, les sols les moins stables donnant lieu à l'entraînement des éléments les plus fins, ce qui souligne l'importance du facteur dispersion sur la nature de l'érosion enregistrée.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) S. Hénin et G. Monnier, *C. R.* 6e *Congrès Int. Sc. Sol*, Paris, 1956-B.

(2) A. W. Zingg, *Agr. Eng.*, 21, n° 2, 1940, p. 59-66.

(Section de Pédologie, O.R.S.T.O.M., Paris.)

MYCOLOGIE. — *Variations des acides aminés libres des carpophores de* Boletus edulis *Fr. ex Bull. sains et parasités par l'*Hypomyces Tulasneanus *Plow.* Note (*) de Mme **Jane-Marie Touzé-Soulet** présentée par M. Roger Heim.

Les teneurs relatives des acides aminés libres des carpophores de *Boletus edulis* Fr. ex Bull. sont affectées par le parasitisme. L'acide aspartique, l'arginine, la méthionine, présentent d'importantes variations. Les dipeptides signalés chez cet hôte subissent une diminution très sensible.

La plupart des Ascomycètes du genre *Hypomyces* se développent sur les carpophores de Basidiomycètes supérieurs : *Hypomyces Tulasneanus* Plow. et *Hypomyces chrysospermus* Tul. ont été fréquemment signalés sur des Boletaceæ [1]. Tandis que l'*Hypomyces chrysospermus* se rencontre sur une gamme très variée d'espèces du genre *Boletus* et même sur des Agaricaceæ, l'*Hypomyces Tulasneanus*, plus rarement décrit, semble lié presque exclusivement à l'espèce *Boletus edulis*. L'action parasitaire qu'il exerce sur cet hôte retiendra notre attention.

Il se développe à la face inférieure des carpophores qu'il recouvre peu à peu d'un feutrage mycélien d'abord blanc verdâtre, puis jaune sale par suite du développement de chlamydospores; il pénètre dans la profondeur de l'hyménium où il provoque d'importantes modifications morphologiques : les parois des tubes sont épaissies, leur diamètre est très variable, la surface de l'hyménium est déformée. Parallèlement, on constate une diminution importante de la production des basidiospores de l'hôte. Il m'a paru intéressant de savoir si des troubles physiologiques accompagnaient de telles transformations morphologiques.

Dans une Note antérieure [2], j'ai étudié la composition en acides aminés libres des carpophores sains du *Boletus edulis* et signalé la présence dans cette espèce de deux peptides A et B dont nous avons donné la constitution [3]. Afin de déterminer les variations des acides aminés libres provoquées par le parasite et d'étudier son comportement vis-à-vis des dipeptides spécifiques, j'ai chromatographié comparativement, suivant les techniques précédemment décrites [2], des carpophores entièrement parasités, de même taille que des carpophores sains et provenant d'une même récolte.

Les acides aminés de la fraction « acide » et ceux de la fraction « basique » ont été dosés suivant la méthode préconisée par Biserte et coll. [4]. Les peptides A et B, migrant ensemble entre l'acide aspartique et l'acide glutamique, sont dosés globalement par référence au glutamique comme le légitime leur constitution [3]. Les essais ont été effectués sur des carpophores récoltés à des époques différentes : automne 1959, automne 1960.

Dosages des acides aminés des carpophores sains et parasités
de Boletus edulis *Fr. ex Bull.*

Quantité d'aminoacide en pour-cent de l'azote soluble retenu sur Permutite 50.

		Acide aspartique.	Acide glutamique.	Peptides.	Arginine.	Lysine.
Carpophores sains.	1re récolte...	5	5,3	3,8	0,8	0,2
	2e » ...	9,5	7,8	1,8		
Carpophores parasités.	1re récolte...	2	4,7	1	3	0,9
	2e » ...	4,5	8	1,2		

De la comparaison des résultats obtenus se dégagent les observations suivantes.

— des acides aminés dicarboxyliques, seule la teneur en acide aspartique subit une diminution importante dans les carpophores parasités; cette diminution varie avec les échantillons étudiés de 50 à 60 %. Cette chute de la teneur en acide aspartique est à rapprocher de constatations analogues faites par Ch. Montant au sujet du parasitisme d'Urédinées sur les Euphorbes ([5]) et dans les cas de galle du *Rhododendron* provoquée par l'*Exobasidium rhododendri* ([6]). A. Touzé note également une diminution de la teneur en acide aspartique dans les plantules de Melon atteintes d'anthracnose ([7]). E. Perdrizet et C. Martin signalent aussi une teneur plus faible en acide aspartique des feuilles et des tiges de Pomme de terre atteintes du virus de l'enroulement ([8]). Une modification aussi générale d'un acide aminé dont on connaît l'importance dans le métabolisme azoté, provoquée par des agents parasitaires aussi divers, est à souligner. Dans le cas présent, il faut rapprocher de cette constatation le fait que le parasite, *in vitro*, trouve dans l'acide aspartique une source azotée des plus favorables à l'obtention d'un poids sec maximal;

— la teneur en peptides est également profondément affectée par le parasitisme et subit une diminution dans tous les spécimens analysés, mais dont l'importance varie de 30 à 70 % suivant les récoltes. La diminution d'un peptide existant seulement dans l'espèce *Boletus edulis* sous l'action d'un parasite dont le développement se restreint presque uniquement à cette espèce, constitue un fait parasitaire intéressant;

— parmi les acides aminés « basiques », les variations les plus importantes concernent essentiellement l'arginine dont la teneur augmente considérablement dans le Bolet parasité. La teneur en lysine est affectée dans le même sens mais à un degré moindre;

— des variations importantes concernant des acides aminés « neutres » ont été constatées mais non évaluées. Citons les diminutions des teneurs en méthionine, phénylalanine, tyrosine. Mais il faut noter que l'amplitude de ces variations est inégale pour les différentes récoltes et qu'il est nécessaire d'analyser un grand nombre d'échantillons pour dégager un sens général de variation de ces acides aminés.

....

Les différences constatées dans les teneurs en aminoacides sont-elles une conséquence directe des besoins nutritionnels du parasite, ou bien une inhibition de synthèse de ces constituants a-t-elle lieu? Des recherches sont en cours dans ce sens.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) C. B. PLOWRIGHT, *Monographie des Hypomyces britanniques*, 1882-1885 (in *Grevillea*).

(2) J.-M. TOUZÉ-SOULET, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 208.

(3) J.-M. TOUZÉ-SOULET et CH. MONTANT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 353.

(4) G. BISERTE, P. BOULANGER et P. PAYSANT, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 2067.

(5) CH. MONTANT, *Thèse Sc. Nat.*, Toulouse, 1959.

(6) CH. MONTANT, *C. R. Soc. Biol.*, 154, n° 5, 1960, p. 1104.

(7) A. TOUZÉ, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2114.

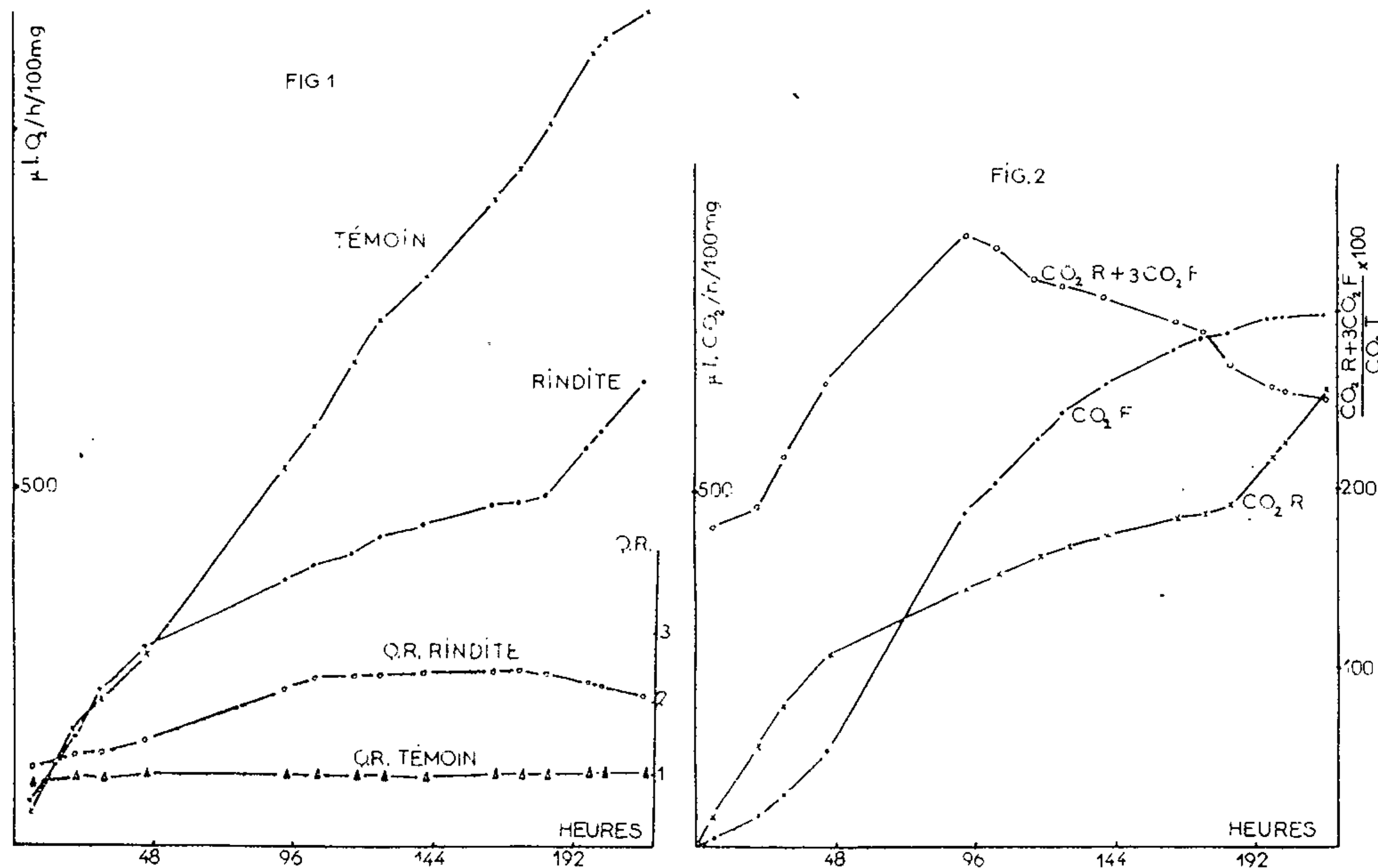
(8) E. PERDRIZET et C. MARTIN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2756.

(*Laboratoire de Cryptogamie, Faculté des Sciences de Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Modifications du métabolisme respiratoire par la rindite, agent de levée de dormance des bourgeons de la Vigne* (Vitis vinifera *L.*). Note (*) de M. **Roger Pouget**, présentée par M. Roger Gautheret.

Le traitement par la rindite de boutures à un bourgeon provoque une diminution temporaire de l'intensité respiratoire, une fermentation aérobie et un accroissement de la glycolyse (inhibition de l'effet Pasteur). Il est suggéré que de tels effets constituent l'un des mécanismes possibles par lesquels la rindite supprime la dormance.

S'il est démontré que les anesthésiques (éther) et les substances chimiques dérivées des carbures d'hydrogène (monochlorhydrine du glycol, dichlorure d'éthylène, etc.) suppriment l'état de dormance des bourgeons, on ignore encore le mécanisme intime de cette action. Dès 1936, Miller, Guthrie et Denny [1] ont remarqué, qu'après un traitement au dichlorure d'éthylène, les tubercules de pommes de terre étaient le siège d'un intense dégagement de CO_2 que ces auteurs ont attribué à une acti-



vation de l'intensité respiratoire. Depuis, aucune étude n'a, à notre connaissance, été consacrée à ce sujet. Dans le cadre de nos travaux sur la dormance des bourgeons de la Vigne, nous avons entrepris des recherches sur le métabolisme respiratoire et notamment sur celui de bourgeons ayant subi un traitement préalable à la rindite [2], mélange de substances qui réalise une levée de dormance [3].

Méthodes expérimentales. — Des boutures à un bourgeon ayant séjourné pendant 48 h dans une atmosphère de rindite (0,2 ml par litre de récipient) ou d'air (lot témoin) à la température de 20°C, sont introduites dans des

fioles de Warburg (deux boutures par fiole). Les expériences ont été réalisées à la température de 20°C et les lectures effectuées journellement pendant 9 jours. Le remplacement du liquide de Brodie par le mercure nous a permis de prolonger la durée des périodes d'observation. Pour la détermination des quantités de CO_2 et d'O_2 dégagées et absorbées, la méthode directe a été employée ([4]).

Après une période de 174 h, les boutures ont été immergées dans l'eau pendant 15 h avant d'être mises à nouveau dans les fioles de Warburg.

Résultats. — La figure 1 représente les variations en fonction du temps, des quantités totales d'oxygène absorbées (en microlitres par heure pour 100 mg de matière fraîche). Chaque point représente la moyenne de deux fioles (quatre boutures). Alors que le lot témoin est caractérisé par une consommation d'oxygène régulière, le lot rindite se comporte d'une manière différente. Après une intensité respiratoire analogue à celle du témoin pendant 48 h, on enregistre un fléchissement très net qui se poursuit pendant une période de 5 jours. Puis, à la suite de la réhydratation, l'absorption d'oxygène reprend à la même vitesse que chez le témoin, dont l'intensité respiratoire n'est pas modifiée.

Sur la même figure sont représentées les variations des quotients respiratoires CO_2/O_2 du lot témoin et du lot rindite. Si le Q. R. du témoin reste pratiquement constant (0,89 à 1) celui du lot rindite subit des variations importantes. Sa valeur, toujours supérieure à 1, croît pendant 5 jours, se stabilise autour de 2,45, puis décroît à nouveau au moment où l'intensité respiratoire devient analogue à celle du témoin. De telles valeurs du quotient respiratoire ne peuvent s'expliquer autrement que par l'existence d'une fermentation intracellulaire conduisant à un important dégagement de CO_2. Ce CO_2 d'origine fermentaire peut être déterminé théoriquement : il représente la différence entre le CO_2 total dégagé par le lot rindite et le CO_2 d'origine respiratoire calculé à partir de l'oxygène effectivement absorbé, en appliquant un quotient respiratoire égal à celui observé chez le témoin. On a donc CO_2 total $= CO_2F$ (d'origine fermentaire) $+ CO_2R$ (d'origine respiratoire). Les variations du CO_2F et du CO_2R exprimées en microlitres par heure pour 100 mg de matière fraîche, sont représentées sur la figure 2. Le CO_2R supérieur au CO_2F pendant les deux premiers jours, lui devient ensuite inférieur. Après la réhumidification, la vitesse de dégagement devient identique à celle du début de l'expérience. Le CO_2F, après une augmentation rapide, puis plus lente, prend, après la réhydratation, une valeur constante qui indique l'arrêt complet des phénomènes de fermentation dans les tissus.

La production abondante de CO_2 après le traitement à la rindite donne à penser que la glycolyse est dans ce cas plus importante que pour le témoin. Pour établir une comparaison entre ces deux taux d'utilisation des glucides, nous avons calculé les variations de la somme CO_2R+3CO_2F,

exprimée en pourcentage du CO_2 respiratoire, dégagé par le lot témoin (cette somme a été établie en tenant compte du fait que, entre les réactions de glycolyse, le rapport CO_2 respiratoire/CO_2 fermentaire = 3). L'examen de la figure 2, nous montre que le traitement à la rindite conduit à une consommation de glucides accrue par rapport au témoin. Comme la respiration a lieu dans une atmosphère à teneur en oxygène normale, on est en droit de conclure qu'un tel traitement provoque une inhibition de l'effet Pasteur.

Discussion. — Les modifications apportées au métabolisme respiratoire par le traitement à la rindite, peuvent se résumer ainsi : diminution temporaire de l'intensité respiratoire, accompagnée d'une importante fermentation aérobie et d'un accroissement de la glycolyse. A cet égard, on peut rapprocher l'action de la rindite de celle de substances comme le cyanure de potassium (KCN) et le 2.4-dinitrophénol qui, à certaines doses, se comportent de façon semblable vis-à-vis de nombreux tissus végétaux ([5]), ([6]). D'autre part, cet effet de la rindite s'accompagne, dans le cas des bourgeons, d'une suppression de la dormance. Or, nous avons montré ([7]) que des conditions d'anérobiose, conduisant à une fermentation intracellulaire, étaient capables à elles seules, de déterminer la levée de dormance de bourgeons de Vigne. La mise en parallèle de ces deux effets de la rindite : induction d'une fermentation aérobie et suppression de la dormance, s'impose donc, et nous autorise à conclure qu'il s'agit là d'un des mécanismes possibles d'action de la rindite. Des expériences complémentaires actuellement poursuivies, doivent nous permettre de préciser si cette conclusion est nécessaire et suffisante.

(*) Séance du 26 février 1962.

([1]) L. P. MILLER, J. D. GUTHRIE et F. E. DENNY, *Contr. Boyce Thompson Inst.*, 8, 1936, p. 41.

([2]) *Rindite* : mélange de 7 parties de monochlorhydrine du glycol, 3 parties de dichlorure d'éthylène, 1 partie de tétrachlorure de carbone.

([3]) R. POUGET et M. RIVES, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3664.

([4]) *Manometric techniques*, 3e éd., 1959, Burgess, Minneapolis.

([5]) J. S. TURNER, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 1953, p. 145.

([6]) H. BEEVERS, *Amer. J. Bot.*, 40, 1953, p. 91.

([7]) R. POUGET, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2594.

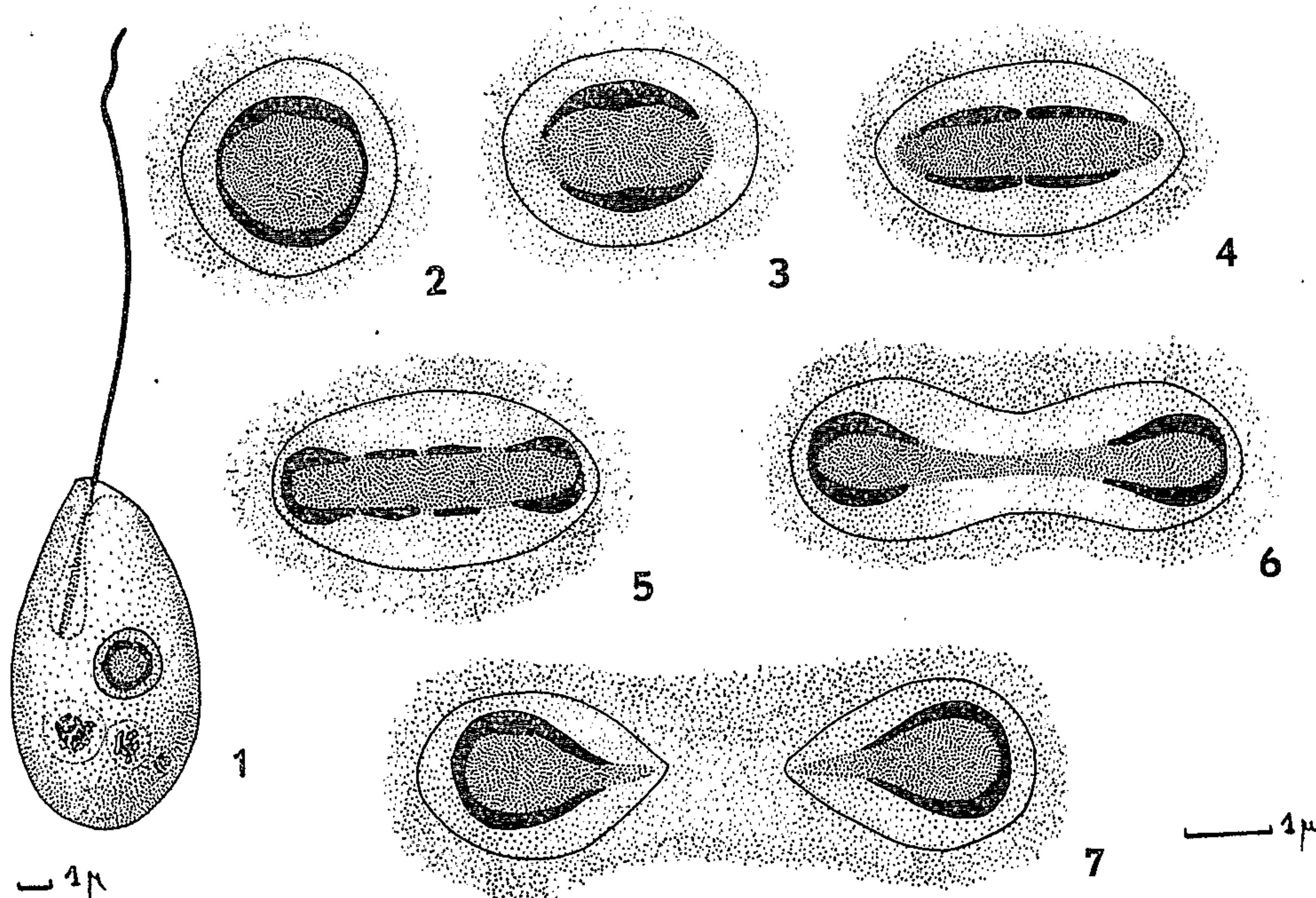
(*Station de Recherches de Viticulture, I. N. R. A., Pont-de-la-Maye, Gironde et Laboratoire de Biologie végétale de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

PROTISTOLOGIE. — *Étude du noyau de l'Euglénien* Scytomonas pusilla (*Stein*) *pendant la division et la copulation.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Mignot**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

La division s'effectue selon une mitose euglénienne où les chromosomes apparaissent sous forme de minces croûtes de chromatine recouvrant l'endosome. Contrairement aux descriptions de Dobell aucune figure de méiose n'a pu être découverte dans les premiers stades de la copulation.

Dans un précédent travail ([2]) portant sur la cytologie de *Scytomonas pusilla* nous avons décrit différents aspects du noyau pendant les principales phases du cycle de développement. Des essais de coloration à l'azur selon la technique de Himes et Morriler (1956) après fixation au liquide de Nissenbaum, nous ont donné des préparations plus contrastées qui nous ont encouragé à reprendre et compléter ce travail.

1. *Mitose.* — Situé près de la base du réservoir, le noyau quiescent mesure 2 à 3 μ de diamètre et se montre constitué par un endosome sphérique (1,5 μ) Feulgen négatif, toujours fortement coloré par l'hématoxyline,



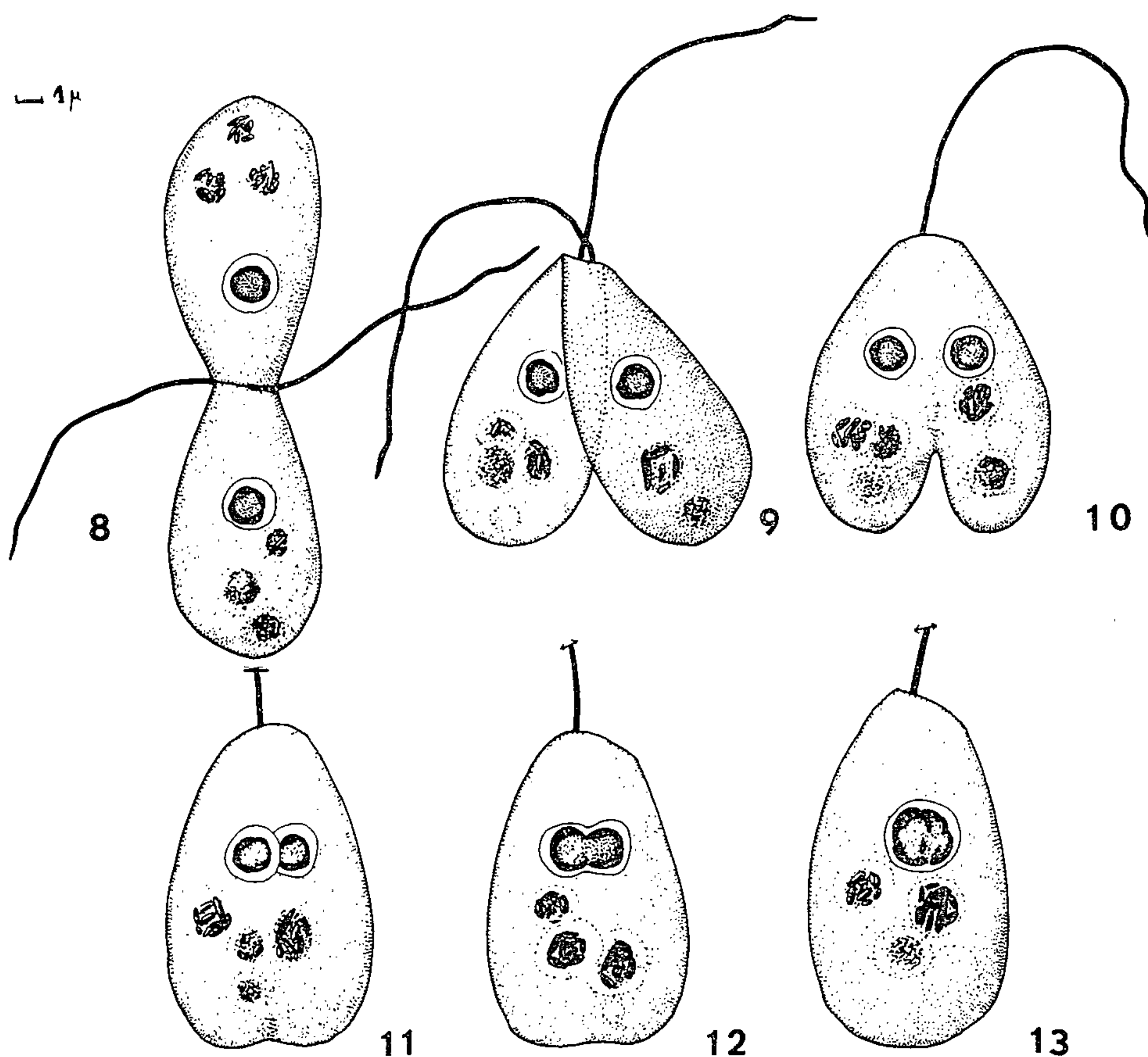
1, *Scytomonas pusilla,* noyau quiescent; 2, prophase; 3, métaphase; 4, 5 et 6, anaphase; 7, télophase.

entouré d'une mince couche de chromatine formée de plaquettes Feulgen positives dont l'épaisseur peut être évaluée à 0,2 μ. L'examen microscopique donne l'image d'un anneau entourant l'endosome, séparé de la membrane nucléaire par une zone de nucléoplasme (*fig.* 1).

La prophase se manifeste par une déformation peu sensible de l'endosome, tandis que la chromatine semble se tasser légèrement (*fig.* 2).

A la métaphase le caryosome subit une première élongation et le noyau devient ovoïde. La chromatine forme alors une sorte de manchon entourant la partie médiane de l'endosome (*fig.* 3).

Dans ce début de division, l'intensité de coloration de la chromatine reste faible, par contre elle augmente à l'anaphase, stade le plus fréquent dans les préparations. Les plaques de chromatine commencent à se séparer,



glissent sur le caryosome étiré en une longue baguette et gagnent les pôles de division (*fig.* 4). Parfois on peut remarquer quelques plaques attardées, alors que le plus grand nombre forme une sorte de calotte aux extrémités du fuseau endosomien (*fig.* 5). A la fin de l'anaphase le noyau s'étrangle, annonçant la télophase (*fig.* 6). L'endosome se renfle maintenant aux extrémités, s'amincit dans sa partie médiane, puis le noyau se coupe. Il y a alors formation de deux noyaux d'abord piriformes, devenant sphériques par la suite alors que la cytodiérèse se poursuit (*fig.* 7).

En somme l'étude de cette division nous permet de relever les caractères suivants : persistance du nucléole et de la membrane nucléaire pendant toute la durée de la division, lenteur de l'anaphase, absence de plaque

équatoriale vraie, de fuseau et de centres de division. Ce sont tous des caractères eugléniens. Cependant, dans le cas particulier de *Scytomonas*, nous n'avons pu discerner de véritables chromosomes, mais seulement des plaques de chromatine collées à l'endosome.

2. *Copulation.* — L'accouplement débute par l'accolement bout à bout de deux individus d'apparence normale, formant une figure en croix (*fig.* 8) qui, semble-t-il, a échappé aux observations de Dobell (1). Puis l'un des conjoints bascule sur l'autre, porté par le premier dont le flagelle semble seul être actif et assurer la progression (*fig.* 9). La plasmogamie commence et le flagelle peu actif disparaît. On a alors un flagellé dont la partie postérieure est bilobée (*fig.* 10). La plasmogamie achevée, on aboutit à un *Scytomonas* d'apparence normale, mais plus gros.

Sur les préparations effectuées à divers stades de copulation, nous avons pu noter que l'aspect du noyau demeurait inchangé pendant tous les premiers stades de l'accouplement (*fig.* 8, 9 et 10). Au fur et à mesure que la plasmogamie s'avance, les deux noyaux se rapprochent l'un de l'autre (*fig.* 11), les portions de membrane nucléaire en contact se rompent, les nucléoles se fusionnent, tandis que la chromatine vient former une croûte plus épaisse (*fig.* 12 et 13). La taille du noyau atteint à ce moment 3,5 μ.

C'est au stade à un seul flagelle, fin de la plasmogamie (*fig.* 10 et 11 de notre dessin), que Dobell situe la réduction chromatique. Or nous n'avons observé aucune figure de méiose à ce stade. Nous pensons que les noyaux en dégénérescence et les résidus nucléaires décrits par Dobell sont des vacuoles digestives qui se colorent de la même façon que le noyau lorsqu'on utilise les méthodes classiques de coloration. Il faut donc rechercher la réduction chromatique dans une autre partie du cycle. Ceci fera l'objet d'un prochain travail.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) C. DOBELL, *Quarterly J. of Microsc. Sc. London*, 52, 1908, p. 75-120.

(2) J.-P. MIGNOT, *Bull. Biol. France et Belgique* (sous presse).

(Centre de Biologie Cellulaire, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.)

PHYSIOLOGIE. — *Variation du taux des glycoprotéines du foie, mesuré par leur teneur en acide N-acétylneuraminique au cours de la régénération tissulaire après hépatectomie partielle chez le Rat.* Note (*) de M. **Roger Derache**, présentée par M. Robert Courrier.

La teneur en acide N-acétylneuraminique (témoin de celle des glycoprotéines) du foie de rat hypertrophié par compensation après hépatectomie partielle, diminue fortement 24 h après l'hépatectomie, puis s'élève progressivement pour revenir presque à la normale 8 jours après l'opération. La synthèse de l'acide N-acétylneuraminique semble précéder celle des acides nucléiques dans la phase de réparation.

L'hypertrophie compensatrice du foie (régénération) qui suit l'hépatectomie partielle chez le Rat est une méthode d'approche expérimentale précieuse dans l'étude du mécanisme biochimique de la division cellulaire. Étant donné le rôle important des glycoprotéines dans le maintien des structures cellulaires, les phénomènes de diffusion et les réactions d'inflammation, il nous a semblé intéressant d'étudier la variation de leur concentration au cours de la phase de réparation tissulaire qui suit l'hépatectomie partielle, en prenant comme témoin un constituant fondamental des glycoprotéines, l'acide N-acétylneuraminique et en rapportant son taux à celui des acides désoxy- et ribonucléiques.

Partie expérimentale. — Nous avons utilisé des rats mâles de souche Wistar W. A. G., pesant 150 g en moyenne et répartis en quatre lots : ces lots désignés sous le nom de H 1, H 2, H 3 et H 4 comprennent des rats sacrifiés respectivement 24, 48, 96 h et 8 jours après l'hépatectomie, pratiquée selon la technique de Higgings et Anderson ([2]). Les foies prélevés lors de l'hépatectomie nous ont servi d'échantillons témoins.

Après les différents temps d'attente indiqués ci-dessus, les foies sont prélevés, broyés dans 5 vol d'acétone à basse température puis centrifugés, repris à nouveau deux fois par de l'acétone et finalement lavés à l'éther. Sur chaque échantillon de tissu hépatique, celui prélevé lors de l'hépatectomie et celui prélevé lors du sacrifice, nous effectuons les dosages suivants : poids sec, acides désoxy- et ribonucléiques, et acide acétylneuraminique.

Les acides désoxy- et ribonucléiques (ADN et ARN), qui servent dans nos expériences d'éléments de référence de la division cellulaire sont dosés suivant la technique de Schmidt et Thannauser ([4]); l'acide N-acétylneuraminique des glycoprotéines est dosé selon la méthode décrite par Svennerholm ([5]) que nous avons légèrement modifiée et dont nous résumons l'essentiel : à 50 mg de poudre acétonique de foie, on ajoute 2 ml d'une solution de phosphate 0,01 M; on abandonne 2 h à 37° en agitant fréquemment; le mélange additionné de 5 ml de H_2SO_4 0,1 N est porté à 80° pendant 1 h; les ions sulfates et phosphates sont éliminés par du carbonate de baryum avant passage du milieu sur une résine Dowex I sous forme

acétate; on lave la colonne avec de l'eau on élue avec 8 ml de tampon, acétate 1,0 M, pH 4,6.

L'acide N-acétylneuraminique est ensuite dosé par la réaction de Dische à la diphénylamine ([1]) appliquée au dosage de l'acide « sialique » par Werner et Odin ([6]).

Résultats. — Dans les deux tableaux ci-dessous, nous présentons les concentrations de l'acide N-acétylneuraminique du foie témoin et régénéré rapporté à différents éléments; d'abord pour 100 g de tissu frais puis par rapport au poids total régénéré; dans le cas du témoin nous avons rapporté le taux au poids de foie supposé laissé en place que l'expérience nous a montré être sensiblement la moitié de la partie enlevée à 5 % près.

Nous rapportons ensuite le taux de l'acide N-acétylneuraminique à celui de l'ADN et à celui de l'ARN, le premier témoignant d'une synthèse nucléaire et le second cytoplasmique.

Teneur en acide N-acétylneuraminique du foie régénéré.

Lots.	Nombre de rat.	Teneur en milligrammes pour 100 g de tissu frais.	Teneur en milligrammes pour le poids de foie régénéré.
Témoin	12	28,2 mg ± 6	0,54 mg ± 0,06
H 1	9	14,2 » ± 3	0,29 » ± 0,04
H 2	7	18,2 » ± 3	0,66 » ± 0,05
H 3	8	18 » ± 4	0,92 » ± 0,10
H 4	8	24 » ± 3	1,75 » ± 0,12

Taux de l'acide N-acétylneuraminique, en milligrammes, rapporté aux taux des acides désoxy- et ribonucleiques.

Lots.	Acide N-acétylneuraminique (en mg par mg de P.ADN).	
Témoin	2,25 mg ± 0,1	0,248 mg ± 0,02
H 1	1,14 » ± 0,15	0,108 » ± 0,01
H 2	1,44 » ± 0,07	0,174 » ± 0,02
H 3	1,44 » ± 0,09	0,190 » ± 0,03
H 4	2,30 » ± 0,09	0,203 » ± 0,03

Discussion et conclusion. — 1° Nous avons observé une teneur moyenne en acide N-acétylneuraminique dans le foie de rat de 28,3 mg pour 100 g de tissu frais, avec des limites extrêmes allant de 20 à 36 mg pour 100 g de tissu frais.

2° 24 h après l'hépatectomie, nous avons noté une chute de près de 100 % de l'acide N-acétylneuraminique quand on en rapporte le taux à 100 g de tissu frais ou à celui de l'acide désoxyribonucléique et ribonucléique, témoins de la division cellulaire. Après 48 h de régénération, il y a synthèse de l'acide N-acéylneuraminique qu'on compare son taux à celui de l'acide

désoxy- ou celui de l'acide ribonucléique. 8 jours après l'hépatectomie la concentration en acide N-acétylneuraminique est revenue presque à la normale.

3° Pour autant que la teneur en acide N-acétylneuraminique d'un tissu est le témoin de la teneur de celui-ci en glycoprotéines, on peut donc admettre que ces dernières jouent un rôle dans l'hypertrophie compensatrice qui suit l'hépatectomie partielle chez le Rat. Il est à remarquer que la synthèse des glycoprotéines dont la chute est importante 24 h après l'hépatectomie semble ensuite précéder la synthèse des acides désoxy- et ribonucléiques. Ce serait donc un élément extrêmement labile qui pourrait jouer un rôle important dans la division cellulaire, mais qui nous échappe encore étant donné la complexité de la chimie et de l'isolement en particulier des glycoprotéines.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) Z. DISCHE, *Mikrochemie*, 8, 1930, p. 4.
(2) G. M. HIGGINS et R. M. ANDERSON, *Arch. Pathol.*, 12, 1931, p. 186.
(3) L. ODIN et I. WERNER, *Acta, Soc. Med. Upsaliensis*, 57, 1952, p. 227.
(4) G. SCHMIDT et S. J. THANNAUSER, *J. Biol. Chem.*, 194, 1952, p. 261.
(5) L. SVENNERHOLM, *Acta Soc. Med. Upsaliensis*, 61, 1956, p. 75.
(6) I. WERNER et L. ODIN, *Acta Soc. Med. Upsaliensis*, 57, 1952, p. 230.

(*Institut de Physiologie,*
Faculté des Sciences, Toulouse, Haute-Garonne.)

PHYSIOLOGIE. — *Le métabolisme des oestrogènes dans les placentas humains maintenus artificiellement en survie par perfusion* in vitro [1]. Note [*] de Mme **Lise Cedard**, MM. **Jacques Varangot** et **Sylvain Yannotti**, présentée par M. François de Gaudart d'Allaines.

La biosynthèse des œstrogènes par le placenta humain est un fait bien établi, mais les étapes de cette genèse sont encore mal connues.

Nous avons pensé que le maintien en survie du placenta pouvait permettre d'étudier son activité endocrinienne dans des conditions qui se rapprochent plus de l'état physiologique que lorsqu'on utilise des tranches d'organe ou des broyats *in vitro*.

Nous avons donc repris à la Maternité de Port-Royal les expériences de perfusion *in vitro* de placenta que l'un d'entre nous avait déjà réalisées il y a plusieurs années (Varangot et Thomas, 1949) [2].

Nous avons présenté précédemment (Cedard, Yannotti, Varangot) [3] les modalités techniques de cette étude : perfusion en circuit fermé par les deux artères ombilicales de placentas frais recueillis et disséqués avec le maximum d'asepsie et immédiatement héparinés. Une pompe à pression réglable (modèle de l'appareil du Professeur Bénard) fournit au placenta sous un débit pulsatile une solution de Ringer, glucosée, tamponnée à pH 7,5, maintenue à 37° additionnée de 0,25 mg de chlorhydrate de papavérine et ultérieurement 0,25 vol de sang citraté.

L'œstrone, l'œstradiol-17 β et l'œstriol, sous leurs deux formes libres et conjuguées, ont été dosés dans des prélèvements successifs selon une technique précédemment publiée (Cedard, 1960) [4].

Nous nous sommes heurtés au début à un certain nombre de difficultés dues essentiellement aux coagulations intra-vasculaires et à la vasoconstriction artérielle. L'injection immédiate d'héparine et l'emploi de sang O Rh d'une part, l'adjonction au liquide de perfusion de chlorhydrate de papavérine et l'oxygénation par un mélange O_2/CO_2, d'autre part, nous ont permis de les éviter.

Cet ensemble de précautions nous a permis de réaliser 40 perfusions (dont 38 aux environs du terme) de la partie fœtale du placenta. Nous avons pu constater que le placenta en perfusion *in vitro* continue de libérer dans le milieu des quantités notables d'œstrogènes.

Les dosages effectués après 1 h de perfusion ont montré la prédominance des œstrogènes libres sur les conjugués, et de l'œstriol sur l'œstrone et surtout l'œstradiol (tableau I).

Ils ont également permis de constater des écarts individuels très importants et sans rapport avec le poids du placenta. Les proportions sont en accord avec les valeurs obtenues par Cassmer [5] dans les tissus placentaires frais.

TABLEAU I.

Œstrogènes récupérés dans le liquide de perfusion après 1 h d'expérience environ.
(Moyenne ± déviation standard exprimés en microgrammes) (*).

Libres.			Conjugués.		
Œstrone.	Œstradiol.	Œstriol.	Œstrone.	Œstradiol.	Œstriol.
12,0 ± 7,2	3,1 ± 2,1	29,7 ± 18,8	3,5 ± 4,6	1,4 ± 2,6	5,6 ± 4,1

(*) Correspondant à 36 perfusions de placentas près du terme.

La comparaison des résultats obtenus en début et en fin d'expérience montre qu'il existe, entre une et quatre heures de perfusion sans addition d'hormones, une sécrétion ou une libération d'œstrogènes supérieure à la quantité détruite et constituée, pour au moins 60 %, par de l'œstriol libre.

Le placenta est également capable de transformer l'œstrogène qu'on lui fournit, en particulier d'interconvertir l'œstrone et l'oestradiol, l'équilibre s'établissant toujours en faveur de la première de ces substances. La sécrétion d'œstriol est augmentée par addition d'œstradiol, surtout si l'on ajoute simultanément des gonadotrophines chorioniques, comme l'a constaté Troen ([6]). Mais le pourcentage d'œstriol ainsi obtenu ne dépasse pas en moyenne 5 % de la totalité des œstrogènes récupérés dans le liquide de perfusion.

Il faut comparativement noter qu'au cours de la grossesse, l'œstriol augmente progressivement et que, près du terme, il constitue au moins 90 % du taux global des œstrogènes (Brown, 1959) ([7]).

Nous pensons donc, comme beaucoup d'auteurs, que la transformation de l'œstradiol et de l'œstrone n'est pas la seule voie de synthèse de l'œstriol gravidique (Ryan, 1959) ([8]).

(*) Séance du 26 février 1962.

([1]) Travail réalisé avec l'aide du Centre National de la Recherche Scientifique et de l'Institut National d'Hygiène.

([2]) J. VARANGOT et J. A. THOMAS, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 132.

([3]) L. CEDARD, S. YANNOTTI et J. VARANGOT, *C. R. Soc. Biol.*, 155, n° 3, 1961, p. 458.

([4]) L. CEDARD, *Path. and Biol.*, 8, 1960, p. 901.

([5]) O. CASSMER, *Acta Endocr. Kbh.*, Supp. 45, 1959.

([6]) P. TROEN, *J. Clin. Endocrinol.*, 21, n° 8, 1961, p. 895.

([7]) J. B. BROWN, *Rec. Progr. in Endocrinology of Reproduction*, Academic Press, 1959, p. 335-344.

([8]) V. J. RYAN, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 2006.

(Clinique Obstétricale et Gynécologique de la Faculté de Médecine, Maternité de Port-Royal, Paris.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Action des hormones mélanophorétiques (MSH) sur la fonction thyroïdienne chez le Cobaye.* Note de M. **Georges Čehović**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans une Note précédente (1), nous avons étudié l'effet des hormones mélanophorétiques hautement purifiées sur la fonction thyroïdienne chez le Lapin par la méthode de la décroissance de l'iode radioactif (méthode de Brown-Grant) (2).

Nous avons constaté une accélération de la décroissance de l'iode radioactif après injection de très faibles doses d'α-MSH purifiée. La demi-période de vie biologique de l'iode était sensiblement raccourcie par l'α-MSH. La β-MSH avait agi dans le même sens, mais beaucoup plus faiblement.

Ces expériences ont été reprises chez le Cobaye, animal dont la fonction thyroïdienne est plus lente, la demi-période de vie biologique de l'iode étant par conséquent plus longue; elle est en effet de 18-20 jours chez le Cobaye, alors qu'elle n'est que de 5-6 jours chez le Lapin.

Les expériences ont été faites sur des cobayes mâles de 200 à 300 g nourris à un régime relativement pauvre en iode (avoine germée, comprimés de luzerne et salade fraîche), dans des conditions identiques de température et d'éclairage. Les hormones administrées étaient l'α et β-MSH naturelles hautement purifiées, l'α-MSH synthétique et un de ses analogues; ces deux derniers produits ont été synthétisés par le Professeur K. Hofmann (3) qui les a mis à notre disposition (4). Les injections étaient faites par voie intrapéritonéale, à raison d'une seule injection par jour dans la matinée; le solvant était du sérum physiologique additionné de 0,5 % d'acide acétique.

Le schéma de l'expérience était semblable à celui adopté pour le Lapin (1). Les animaux recevaient une dose traceuse d'iode (^{131}I) par voie abdominale. Le comptage *in vivo* au niveau de la thyroïde est effectué chaque jour vers 17 h, à l'aide d'un compteur à scintillation (cristal plat). Les animaux sont maintenus dans le même appareil que celui utilisé pour les lapins. Après 10 jours de comptage, les injections sont continuées pendant cinq autres jours, et dans certains cas, les doses sont doublées. Les animaux sont ensuite sacrifiés. Les thyroïdes sont pesées et comptées à nouveau dans un cristal creux; les résultats sont comparés à ceux obtenus *in vivo*. Certaines sont utilisées pour l'étude histologique, d'autres pour la chromatographie après hydrolyse trypsique.

Dans le premier tableau (I) sont exposées les courbes de quatre témoins dont l'un (*) avait reçu une forte dose de TSH (0,5 unités USP).

Le tableau suivant (II) montre l'action de l'α-MSH synthétique sur trois animaux; la dose injectée était de 10 μg pour 100 g de poids. Dans ces

TABLEAU I.

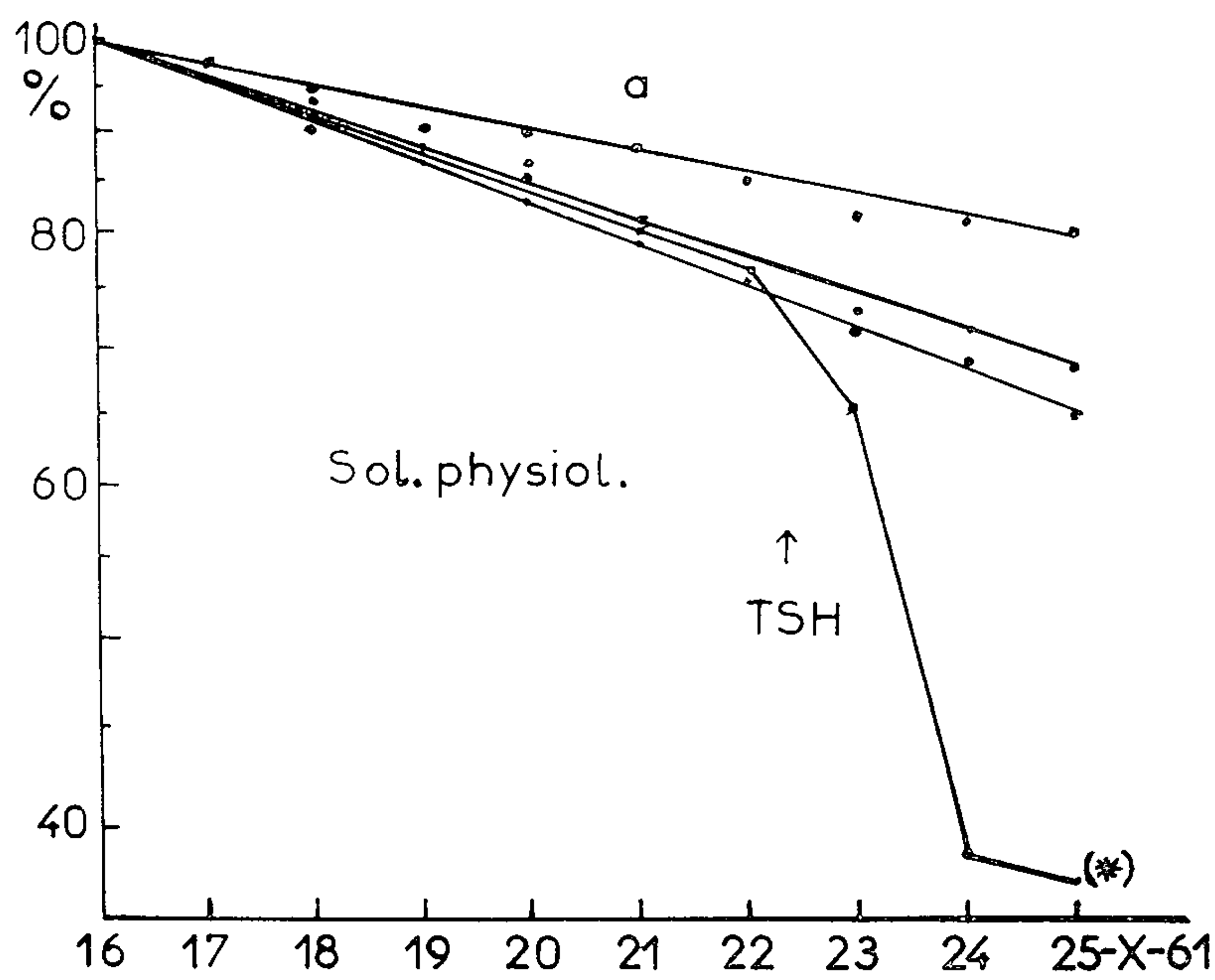


TABLEAU II.

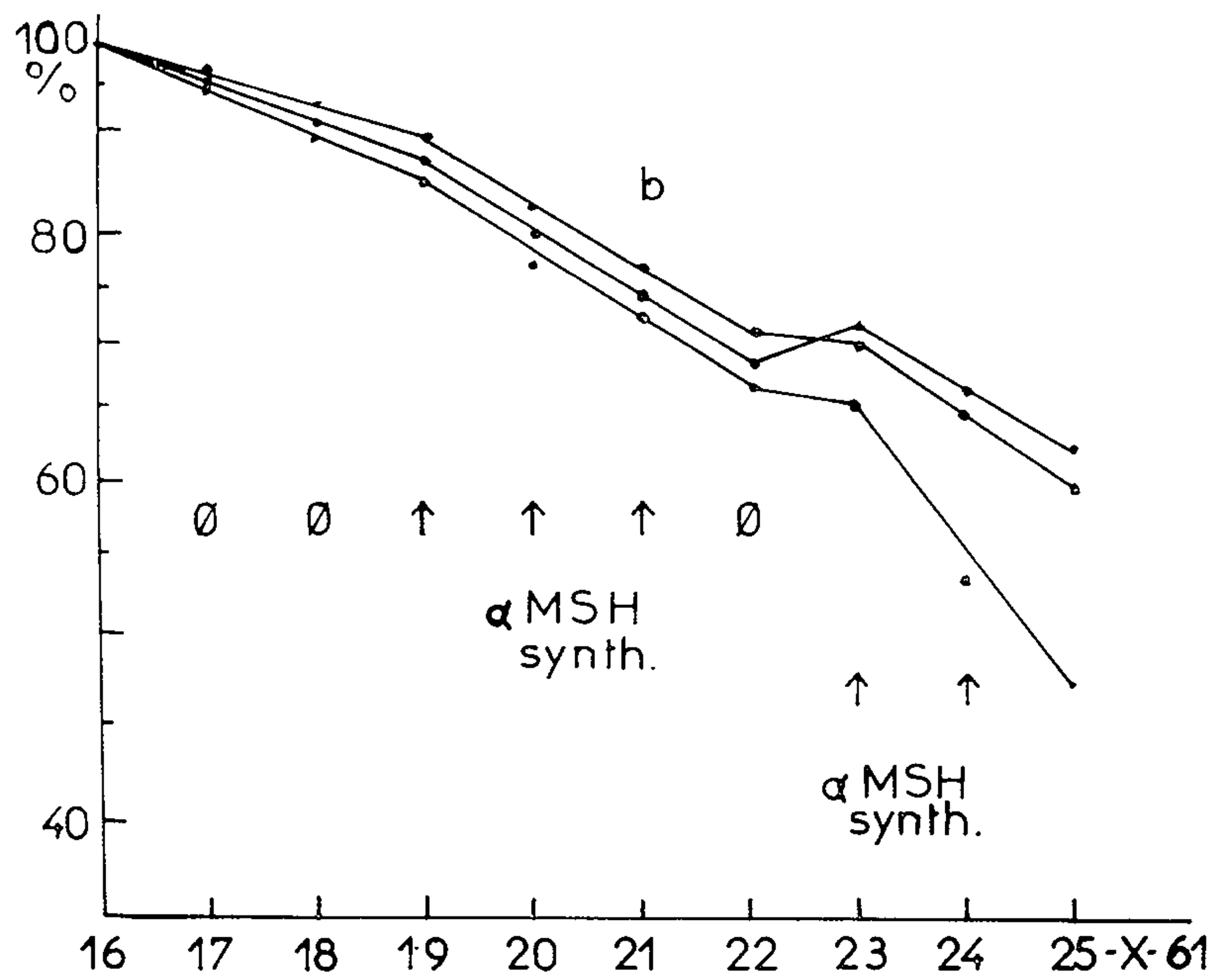


TABLEAU III.

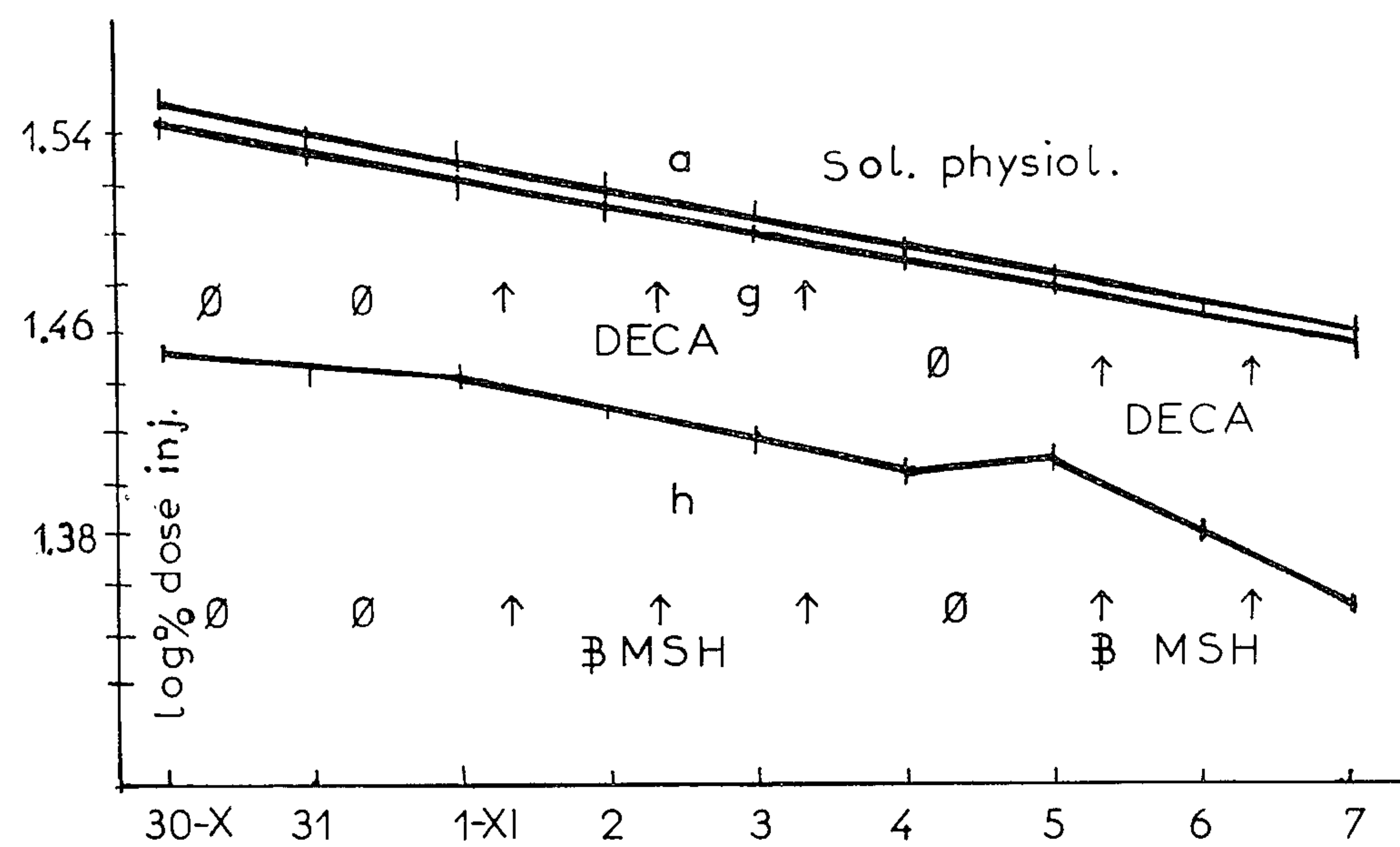


TABLEAU IV.

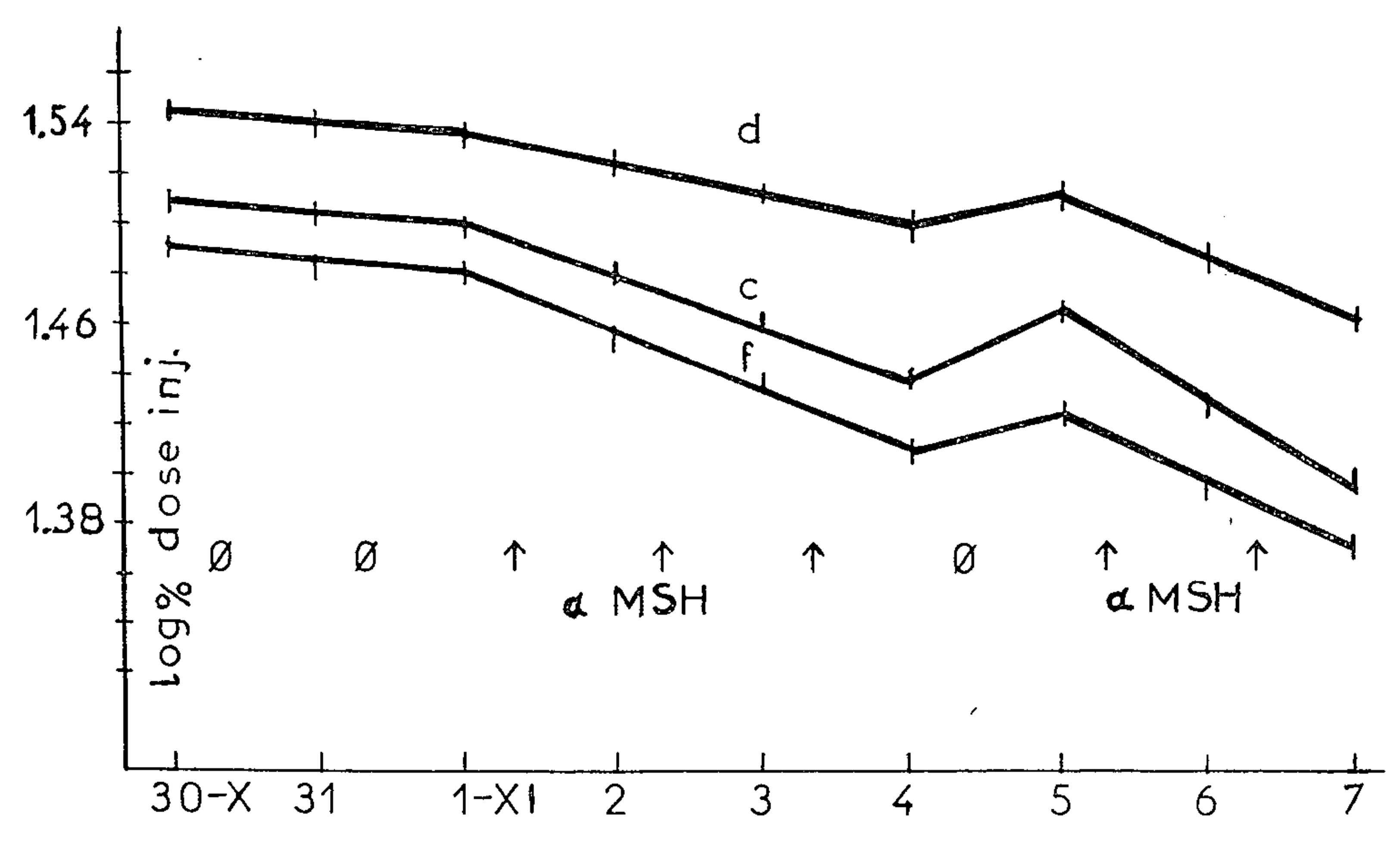
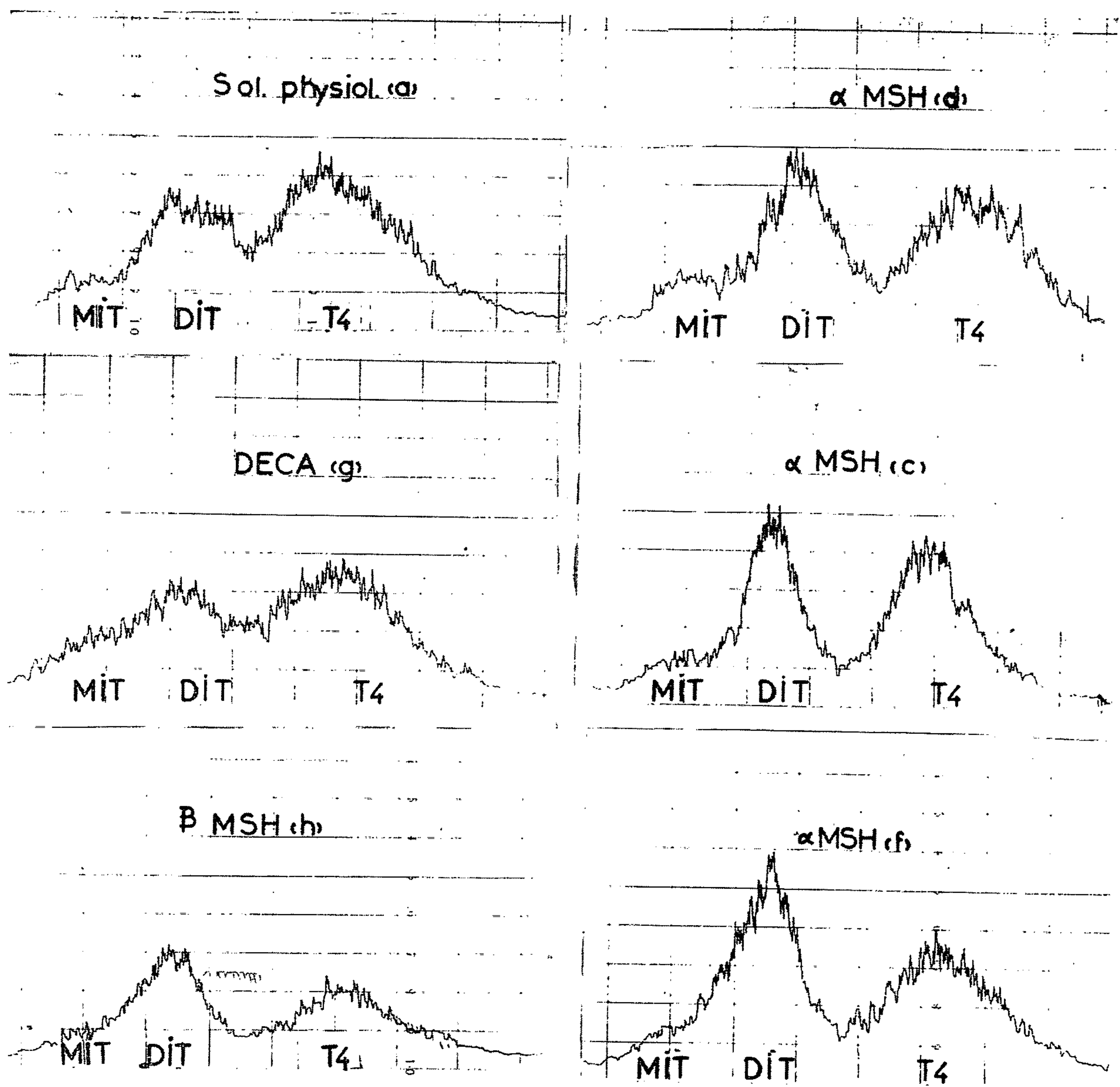


TABLEAU V.



Sol. physiol. (a)
MIT
DIT
T4
α MSH (d)
MIT
DIT
T4
DECA (g)
MIT
DIT
T4
α MSH (c)
MIT
DIT
T4
β MSH (h)
MIT
DIT
T4
α MSH (f)
MIT
DIT
T4

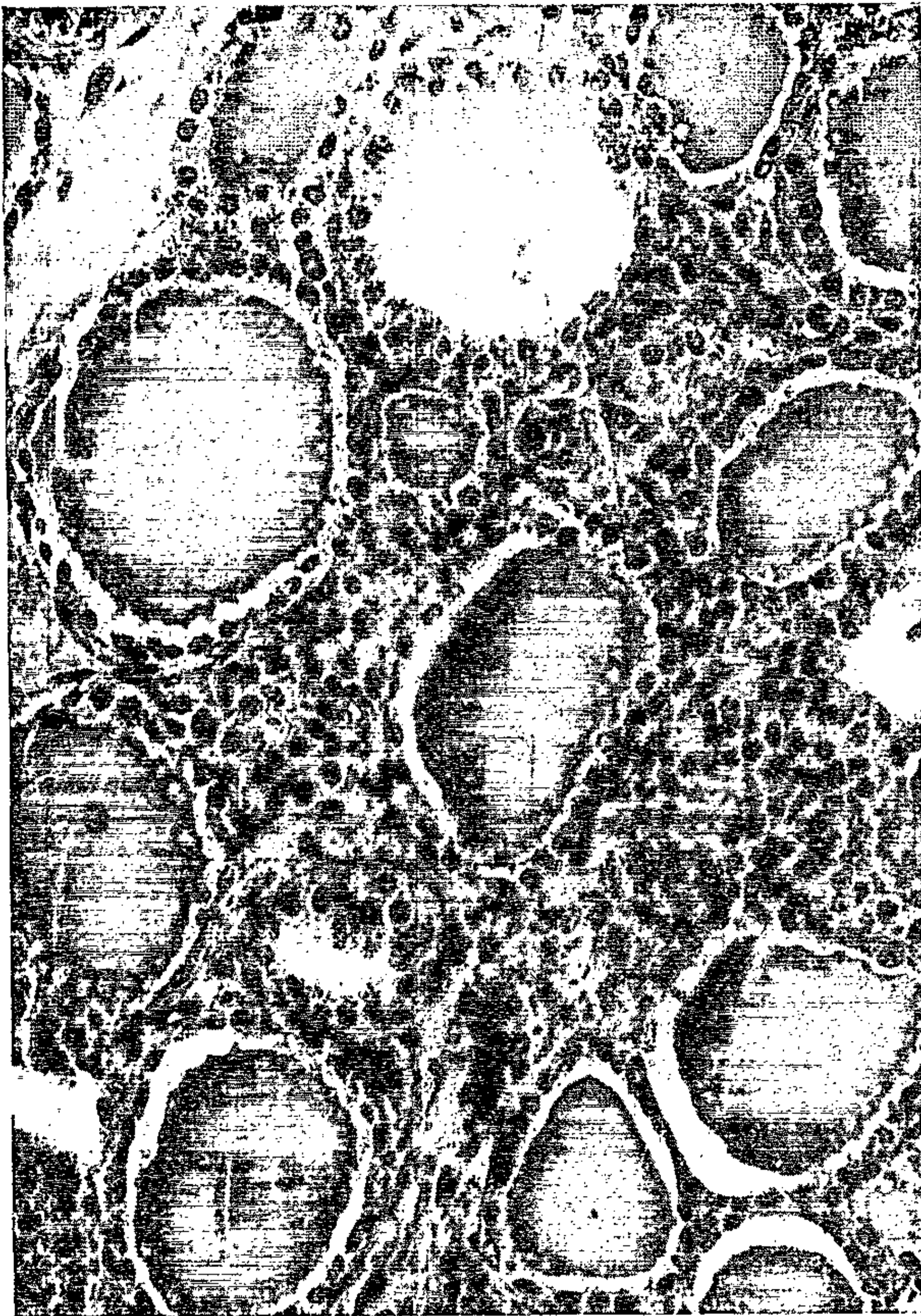


Fig. 1. — Témoin.

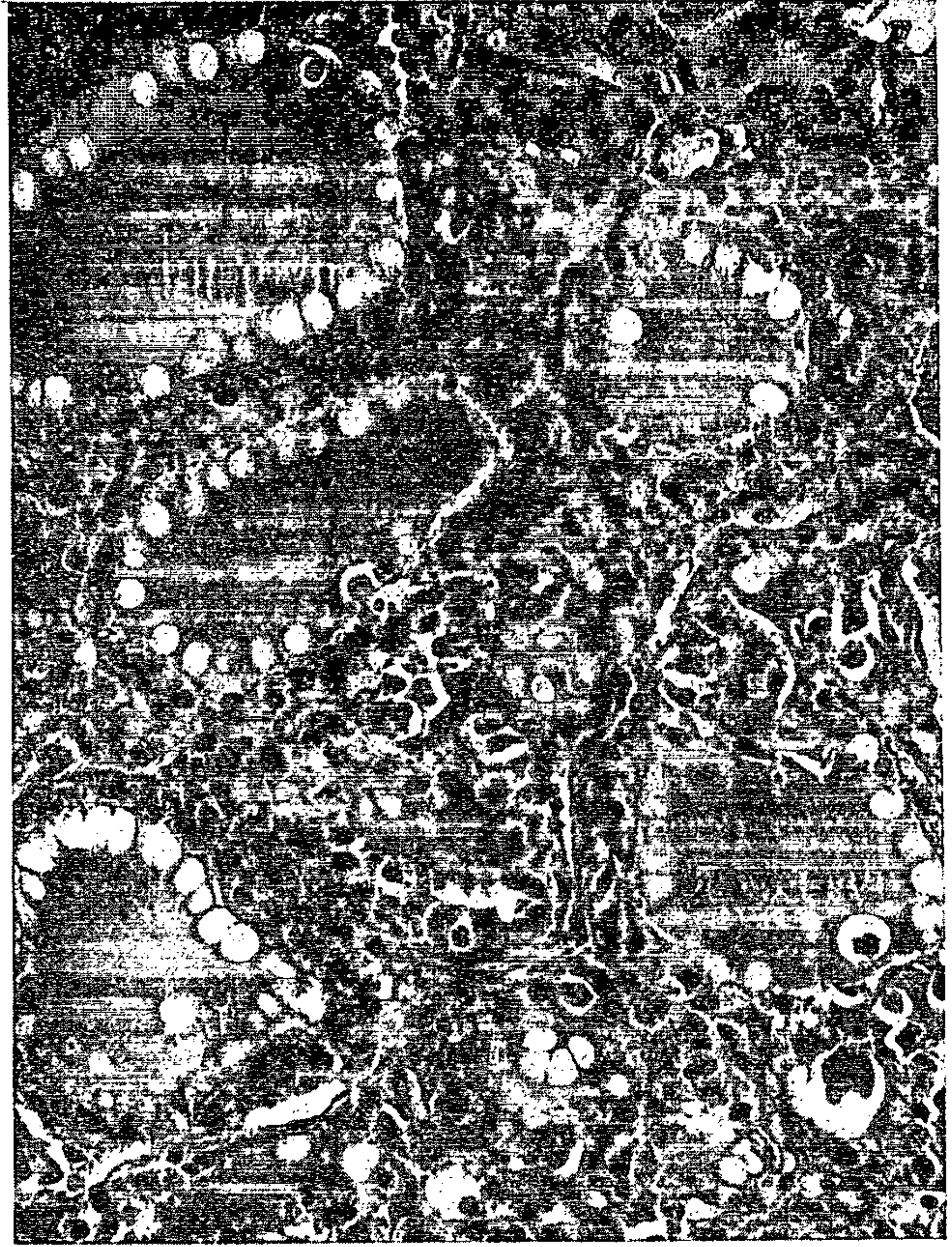


Fig. 3. — α-MSH nat.

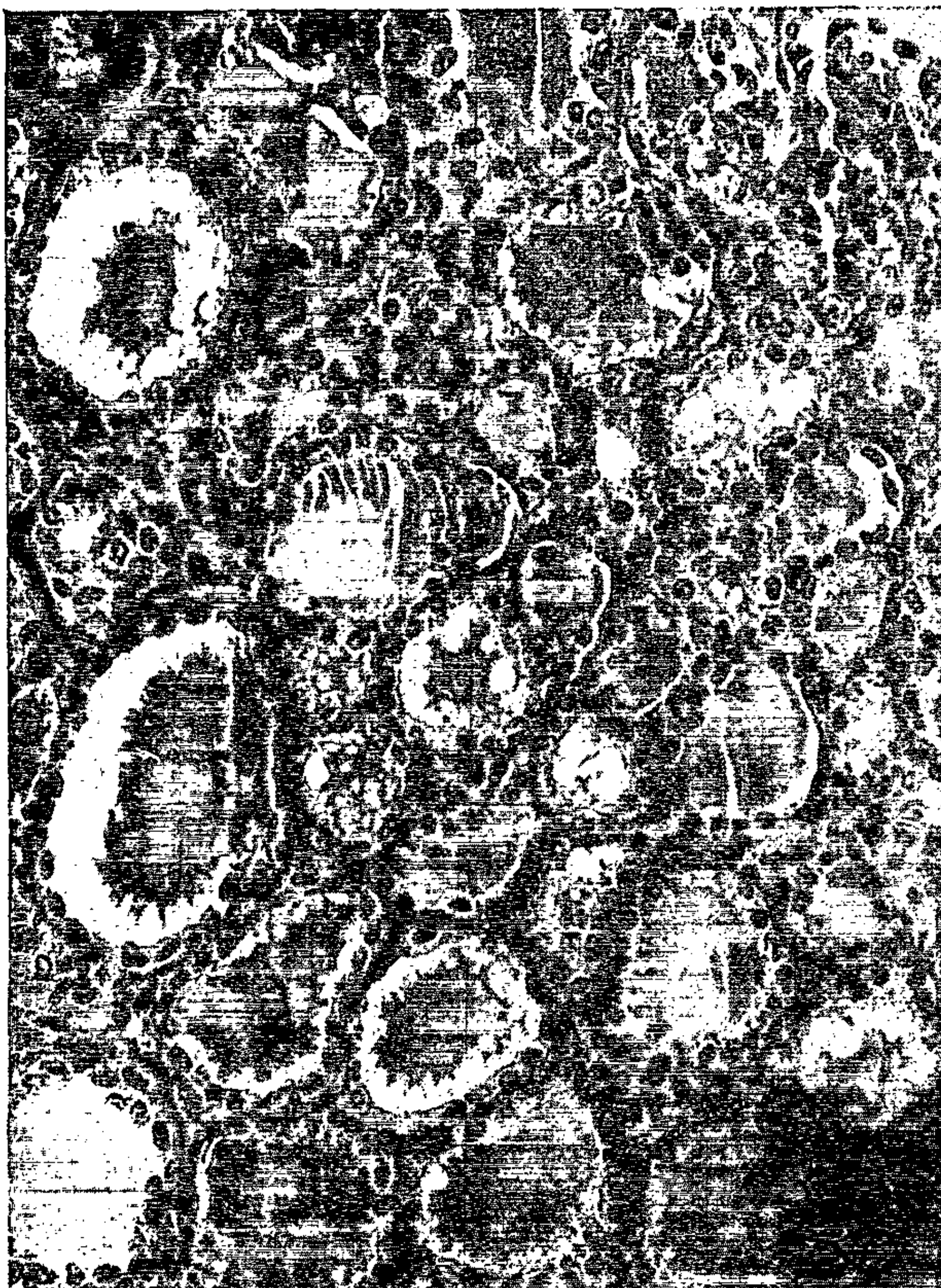


Fig. 2. — TSH.

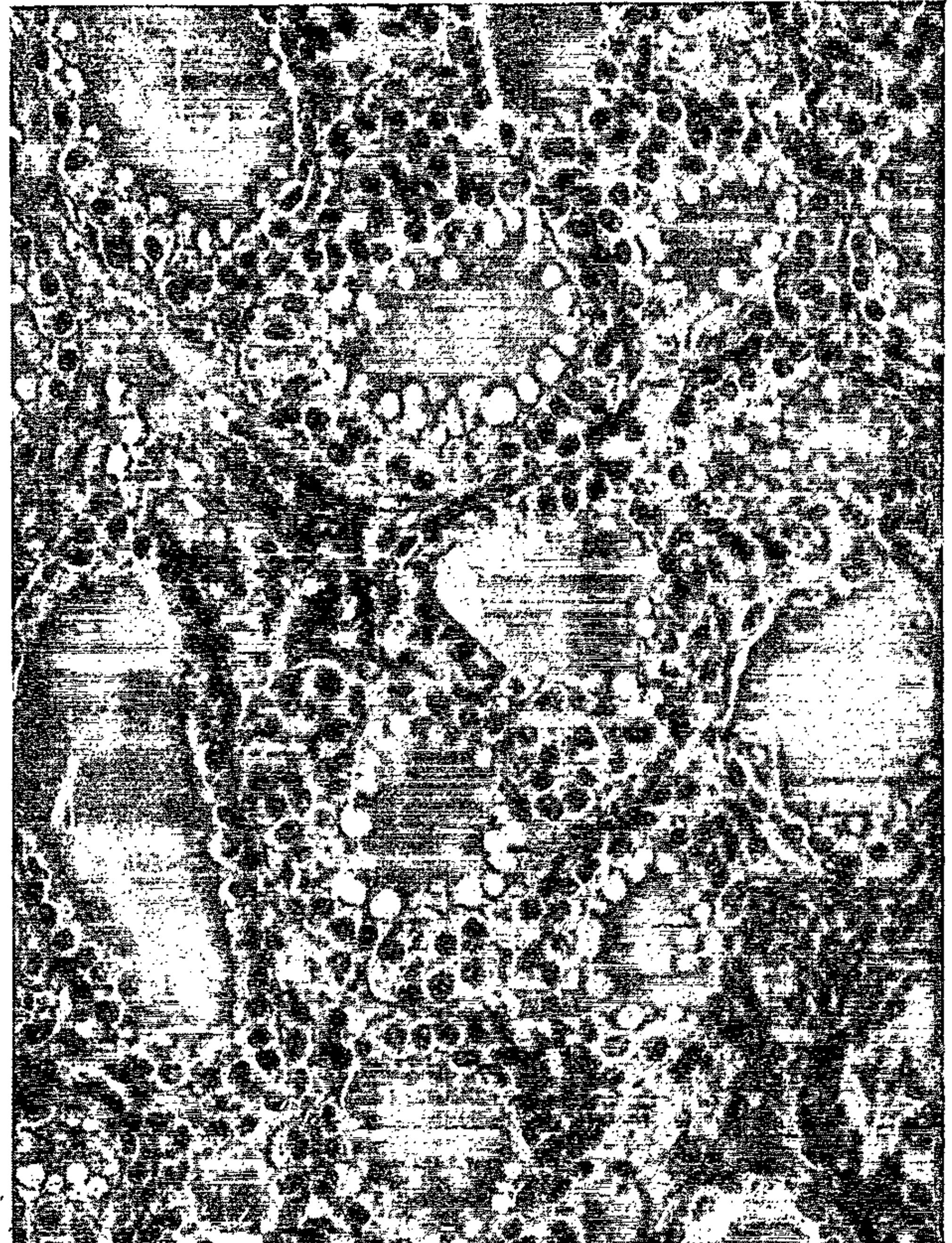


Fig. 4. — α-MSH synth.

tableaux, la radioactivité comptée au niveau de la thyroïde est exprimée en pourcentage de celle constatée 72 h après l'injection de 5 μc d'iode radioactif; c'est en effet à ce moment que la fixation de l'iode dans la thyroïde atteint son maximum chez le Cobaye.

Dans les deux tableaux suivants (III et IV) sont exposées les courbes de décroissance d'une autre expérience. Chaque courbe représente les moyennes de trois animaux, et les nombres sont exprimés en log du pourcentage de la dose de ^{131}I injecté (10 μc injecté le 27 octobre).

On remarque dans le troisième tableau (courbe *g*) que l'analogue synthétique de l'α-MSH, le decapeptide (Deca) à la dose utilisée de 10 μg pour 100 g de poids, n'a pas modifié la courbe de décroissance de l'iode. Il est intéressant de remarquer ici que l'activité mélanophorétique de Deca est inférieure à celle de l'α-MSH [*voir* (4)]. Dans le tableau suivant (IV) sont montrés les trois autres groupes, constitués chacun par trois animaux; le groupe *d* ayant reçu 5 μg d'α-MSH synthétique, le groupe *f* 10 μg d'α-MSH synthétique, le groupe *c* 20 μg d'α-MSH naturelle.

On remarque une action nette, mais fugace, d'α-MSH naturelle et synthétique. L'interruption du traitement (Ø) provoque une brusque élévation de la courbe après laquelle la reprise du traitement produit une chute encore plus accentuée.

L'enregistrement (Chromatogram Scanner) des radiochromatographies (butanol-acide acétique) des thyroïdes de ces groupes consécutifs (tableau V) montre des différences dans le contenu en iodotyrosines. Le pic de diiodotyrosine (DIT), s'est élevé dans les groupes traités avec α-MSH, tandis que celui de la monoiodotyrosine (MIT) semble inchangé.

Nous nous proposons une étude détaillée de ces rapports, car d'après certains auteurs (5), (6), l'augmentation du rapport DIT/MIT serait un signe constant d'une stimulation thyroïdienne. Ainsi Fortier (5) a pu constater que le TSH ajouté au segment des thyroïdes *in vitro* accélère la iodination de MIT en DIT.

Les coupes de thyroïdes montrent des modifications histologiques chez les animaux traités avec α-MSH (*fig.* 3 et 4) par rapport aux témoins (*fig.* 1). On remarque surtout une grande augmentation de vacuoles de résorption, signe considéré généralement comme indice de stimulation de la fonction thyroïdienne.

La courbe de décroissance de l'iode radioactif au niveau de la thyroïde, la radiochromatographie, l'aspect histologique de la glande présentent des modifications concordantes qui assigneraient à α-MSH une action dans le sens d'une stimulation de la fonction thyroïdienne chez le Cobaye.

L'action des hormones mélanophorétiques sur d'autres systèmes endocriniens sera rapportée ultérieurement.

Chez certains animaux, la fonction thyroïdienne est stimulée par la lumière (Grenouille, Tortue, Poussin, Étourneau, etc.) chez d'autres elle est stimulée au contraire par l'obscurité (Crapaud, Rat, Souris, Lapin,

Cobaye) [7], [8]. Ce fait a été mis en relation avec le genre de vie différent de ces animaux, diurne ou nocturne. Ainsi Milin [9] a constaté que l'obscurité stimule la métamorphose chez les têtards de Crapaud (*Bufo*) et inhibe celle-ci chez la Grenouille (*Rana esculenta*). Or avec l'intermédine diluée dans l'eau d'élevage, nous avons observé chez les têtards de Grenouille un certain retard de la métamorphose [10]. Nous avons constaté d'autre part chez la Grenouille des variations nycthémérales et saisonnières [11] de la pénétration de la thyroxine marquée dans le lobe intermédiaire et glandulaire de l'hypophyse. Des modifications de la pénétration de la thyroxine dans l'hypophyse de Lapin ont été observées sous l'action de MSH purifié (travail sous presse).

Or, différents auteurs ont observé l'existence de variations nycthémérales de la sécrétion et de la présence dans le sang des facteurs mélanophorétiques [12], [13]; le minimum se situerait vers midi, le maximum vers minuit. Nous pensons qu'il est possible que ces hormones jouent un rôle dans le contrôle fin mais précis des rythmes organiques en rapport avec les variations de stimulation par la lumière, chez les Vertébrés supérieurs.

L'action des hormones mélanophorétiques sur la fonction thyroïdienne chez le Cobaye nous paraît fournir un argument nouveau en faveur de cette conception et des recherches sont en cours pour en étudier le mécanisme.

(1) R. Courrier et G. Čehović, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 832.
(2) K. Brown-Grant, G. W. Harris et S. Reichlin, *J. Physiol.*, 136, 1954, p. 29 et 41.
(3) K. Hofmann, H. Yajima et E. Schwartz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3732.
(4) Les substances reçues du Professeur Hofmann : 1° Deca (acétyldécapeptide synth.). Structure : Ac. ser. tyr. ser. met. gluta. his. phe. arg. try. gly., activité mélanophorique *in vitro*, 3,6.10^6 MSH U/g et 2° α-MSH synth. à activité mélanophorique de 10^{10} MSH U/g. Les hormones naturelles reçus de M. R. Guillemin : β-MSH, 2.10^9 U/g et α-MSH, 10^{10} U/g.
(5) C. Fortier et W. Schindler, *Federation Proceedings*, 19, 1960, p. 1.
(6) R. Cukier et E. Triantaphyllidis. *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1222.
(7) J. Benoît et I. Assenmacher, IIe *Réunion des Endocrinologistes*, Masson, Paris, 1953.
(8) A. Tixier-Vidal, *Annales d'Endocrinologie*, 20, 1959, p. 708.
(9) R. Milin, *Medicinski Archiv.*, 25, 1950, p. 34.
(10) Observation personnelle (non publié).
(11) G. Čehović, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1450; 249, 1959, p. 772.
(12) A. Jores, *Klin, Wochenschr.*, 14, 1935, p. 1713.
(13) L. Levinson, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 26, 1940, p. 257.

(*Laboratoire d'Endocrinologie, Collège de France.*)

BIOLOGIE. — *Observations sur le déterminisme de l'envol dans les genres Rhizotrogus et Amphimallon* (Coléopt. Scarabeidæ). Note (*) de MM. **Albert Couturier** et **Francis Antoine**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les différentes espèces des genres *Rhizotrogus* et *Amphimallon* (*Coléopt. Scarabeidæ*) pourraient être caractérisées par les époques de l'année et les heures de la journée où elles se rencontrent; pour chacune d'elles les envols constituent une réponse spécifique innée de l'Insecte à des agents extérieurs que nous allons essayer de définir (température du laboratoire) avec l'aide d'un actographe dont nous avons déjà décrit le mode d'utilisation ([1]).

1. Un certain nombre prennent leur envol le soir. *Rh. æstivus* Olivier se manifeste au printemps, après le coucher du Soleil, au cours des sorties du Hanneton commun *Melolontha melolontha* L. Après le vol de pariade, les Insectes se nourrissent encore tard dans la nuit aux dépens du feuillage de diverses essences, ils regagnent ensuite le sol avant le lever du jour.

A. solstitialis L. et *A. majalis* Razoumovsky se présentent à la fin du mois de juin et en juillet, ils sortent avant la tombée du jour (plus tôt que *Rh. æstivus*) (*fig.* B). Le premier rentre en terre après une demi-heure d'activité sans s'alimenter; le second attend l'aube pour rejoindre le sol plus tardivement que *Rh. æstivus*.

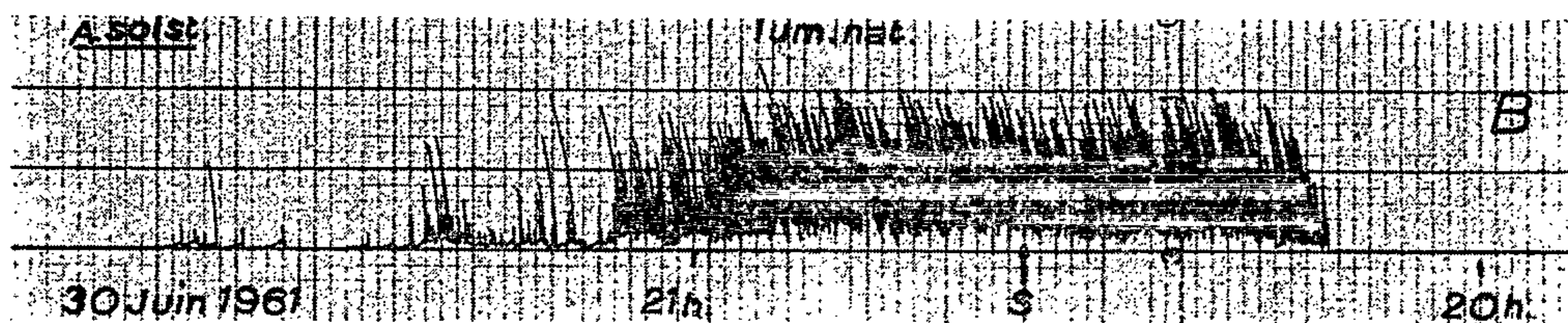


Fig. B. — *A. solstitialis* (7 ♂), lumière naturelle, 26°.
Envols un peu avant le coucher du Soleil (S, coucher à Colmar, 20 h 34, heure légale).

Rh. æstivus et *A. solstitialis* conservent leur rythme d'activité, mais seulement pendant deux à trois jours, s'ils sont soumis à un éclairage artificiel constant dont l'intensité doit être inférieure à 6 lx chez *æstivus* et inférieure à 200 lx chez *solstitialis*.

Des intensités plus fortes déterminent d'abord un arrêt de l'activité des Insectes. Maintenu à plus de 200 lx, *æstivus* rentre en terre puis réapparaît à la surface du sol au bout d'une vingtaine d'heures, il reste alors immobile en position d'attente. Il prend son vol dès que l'intensité lumineuse se réduit à moins de 1 lx, il s'immobilise à nouveau lorsque donne la lumière et tant que dure celle-ci.

Des intensités de l'ordre de 1000 lx sont nécessaires pour empêcher le vol chez *solstitialis*, mais il n'y a plus d'enfouissement (ceux-ci se produisent

pendant la nuit dans les conditions naturelles). Les vols se déclenchent immédiatement après une réduction rapide de l'intensité lumineuse, de la même manière que chez *æstivus* (*fig.* D).

Dans chaque cas, la lumière arrête les vols (photo-inhibition), mais le seuil de sensibilité est beaucoup plus élevé chez *solstitialis* que chez *æstivus*. Tenant compte de ces conditions, il est possible de réaliser expérimentalement un rythme inversé, avec vol dans la matinée, en soumettant les Insectes à une alternance décalée de plus de 12 h du jour et de la nuit. Evans et Gyrisco (2) n'ont pas obtenu cette inversion chez *A. majalis*.

Quelques résultats encore fragmentaires permettent de présumer d'une possibilité d'apprentissage du rythme nouvellement imposé.

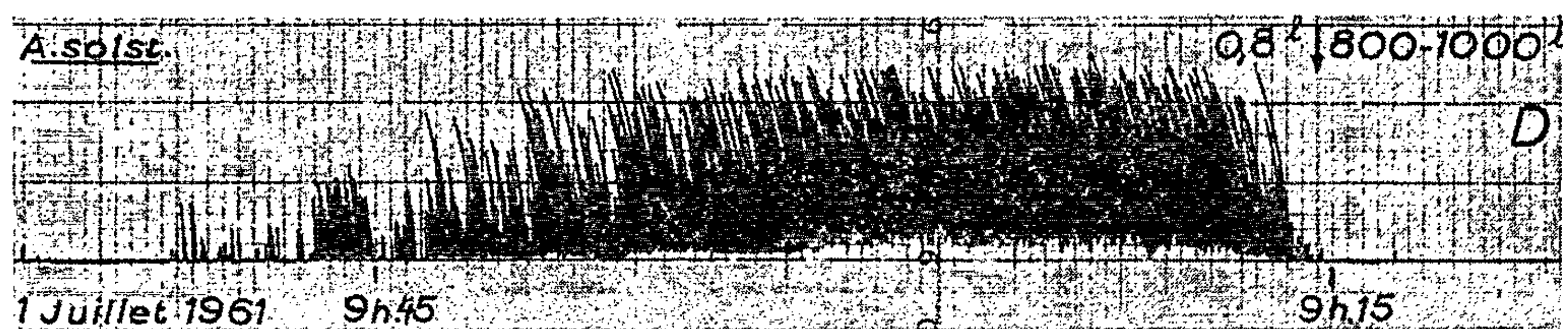


Fig. D. — *A. solstitialis* (7 ♂), 29°, éclairement fort constant (800-1 000 lx). Envols arrêtés (photo-inhibition). Les envols se déclenchent immédiatement après la réduction de l'intensité lumineuse (1,5 lx).

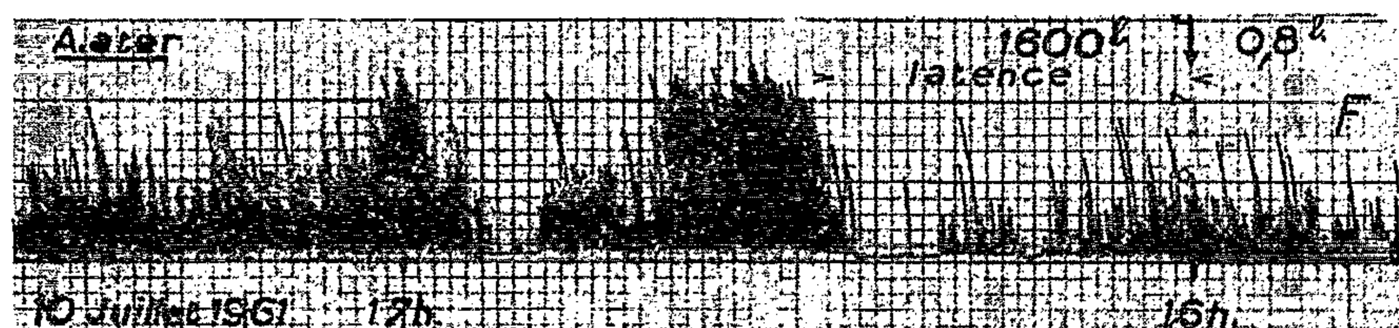


Fig. F. — *A. ater* (8 ♂), 25°, éclairement faible constant (0,8 lx). Envols retardés à partir du deuxième jour. Un fort éclairement (1 600 lx) détermine de nombreux départs après une latence de 30 mn.

Chez *solstitialis*, une population de 6 mâles, subissant deux « jours » et deux « nuits » artificiels en 24 h, présente même deux périodes d'activité qui se manifestent respectivement vers 10 h et vers 23 h, après chaque passage de la lumière à l'obscurité.

2. Quelques autres espèces présentent au contraire une activité exclusivement diurne, en particulier *Amphimallon ater* Herbst dont les mâles volent au début du mois de juillet, dès 8 h du matin jusque vers midi, lorsque le soleil brille.

Les Insectes soumis à un éclairement constant assez fort (> 1200 lx) conservent leur rythme d'activité pendant plusieurs jours. En semi-obscurité (< 1 lx), ou à un éclairement moyen (150 lx), quelques vols se manifestent aussi à l'heure habituelle mais rarement au-delà de la

première journée; ensuite il n'y a plus de départ et les Insectes ne cherchent plus à s'enfoncer dans le sol. A ce moment, une forte intensité lumineuse amènera le déclenchement des vols après un temps de latence de 30 mn environ (*fig.* F). Une alternance décalée d'un jour artificiel (qui peut durer quelques heures seulement) avec une longue nuit, suffit pour obtenir régulièrement des vols à une heure anormale (fin de l'après-midi).

D'après ces observations, chez *A. ater*, les vols ne sont pas empêchés par l'absence de lumière mais ils se renouvellent difficilement; au contraire une forte luminosité constante permet des sorties plus régulières. L'apparition de la lumière ne déclenche pas immédiatement la cinèse, celle-ci se manifeste après un temps d'exposition assez long (30 mn environ), ce qui veut dire que l'Insecte a besoin de recevoir une certaine quantité d'énergie avant d'être en état de voler.

3. Dans les deux catégories que nous venons d'étudier, le rythme nycthéméral impose aux Insectes une période limitée d'activité; ce rythme de 24 h peut être conservé, mais pendant quelques jours seulement. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Nonveiller chez des espèces voisines ([3]). Après une certaine préparation retardant les départs, les Insectes se montrent capables de prendre régulièrement leur vol à d'autres moments de la journée à condition que, selon les cas, l'impulsion interne ne soit pas contrariée par une photo-inhibition (espèces crépusculaires) ou qu'elle puisse se libérer grâce à l'intervention d'une photocinèse (espèce diurnes).

Le déterminisme de l'envol dans les genres *Rhizotrogus* et *Amphimallon* paraît donc moins complexe que chez *Melolontha melolontha* L. où interviennent, à certains moments, les actions antagonistes de longueurs d'onde particulières (photo-inhibition du bleu, photo-cinèse du violet) ([4]).

(*) Séance du 19 février 1962.

([1]) A. COUTURIER, F. ANTOINE et A. J. ANDRIEU, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 190.

([2]) W. G. EVANS, G. G. GYRISCO, *Ecology*, 39, 1958, p. 761-763.

([3]) G. NONVEILLER, *Bibl. Arhiva poljopr. nauke*, 7, n° 16, Beograd, 1960, 128 pages.

([4]) A. COUTURIER et F. ANTOINE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 159.

(*Institut National de la Recherche Agronomique, Station de Zoologie Agricole, Colmar.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *L'origine des métaplasies cartilagineuses dans le pavillon de l'oreille étudiée au moyen de la greffe intra-oculaire chez la Souris.* Note (*) de M. **Raoul-Michel May** et Mlle **Sarah Zylberbaum**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

En 1962 May, Tran Ba Loc et Denèfle (1) ont montré que la greffe sous-cutanée de différents tissus, et notamment de tissu pulmonaire de souriceau nouveau-né, dans le pavillon de l'oreille de Souris adulte de race albinos (Swiss), provoque la formation de nodules cartilagineux.

Reprenant ces expériences, nous avons essayé de déterminer aux dépens de quel tissu se forment les nodules cartilagineux. En effet, le périchondre, réduit à une fine assise, n'est pas actif à l'état normal.



Fig. 1. — Métaplasie cartilagineuse de tissu conjonctif lâche auriculaire mis en contact, une semaine auparavant, avec un fragment pulmonaire, dans la chambre antérieure d'un œil.

Fibroblastes accolés au nodule cartilagineux, certains encore inclus dans le derme cornéen (*en haut*).

1. *Détermination de l'origine des nodules cartilagineux.* — Nous avons réalisé successivement des autogreffes dans la chambre antérieure de l'œil de différents tissus provenant du pavillon de l'oreille de Souris adultes : cartilage élastique, derme et conjonctif lâche sous-cutané, tous isolés par clivage sous la loupe binoculaire. Ils ont été mis au contact d'un fragment de tissu pulmonaire de souriceau nouveau-né de même race, greffé simultanément. Les prélèvements ont été faits chaque semaine jusqu'à

la quatrième incluse. L'étude histologique de 274 greffes a fourni les résultats suivants :

a. Du cartilage élastique auriculaire normal greffé seul (44 cas) demeure inchangé.

b. Le même cartilage greffé au contact du tissu pulmonaire (44 cas) ne produit pas de nodules cartilagineux; il tend à se résorber progressivement. C'est ce qu'on peut observer 4 semaines après la transplantation.

c. Le derme n'est pas non plus à l'origine de ces nodules lorsqu'il est greffé en contact avec un fragment de poumon (16 cas).



Fig. 2. — Métaplasie cartilagineuse de tissu conjonctif lâche auriculaire transplanté isolément, deux semaines auparavant, dans la chambre antérieure d'un œil; importante réaction fibroblastique.

d. Par contre, le conjonctif lâche sous-cutané implanté en contact avec un fragment de poumon (82 cas) provoque dans tous les cas l'apparition de métaplasies cartilagineuses. Le tissu semble acquérir, du fait de sa transplantation, un pouvoir inducteur sur les fibrocytes de l'hôte (*fig.* 1).

Les fibrocytes subissent une métaplasie cartilagineuse; il se forme des chondroplastes et chondroblastes typiques noyés dans une substance fondamentale. Les chondroblastes ainsi formés subissent plus tard une condensation de la chromatine de leur noyau.

e. Le tissu pulmonaire n'est pas indispensable à la formation des métaplasies cartilagineuses. En effet, des nodules cartilagineux se forment lorsque le tissu conjonctif lâche sous-cutané est greffé isolément (10 cas) dans la chambre antérieure de l'œil (*fig.* 2). Cependant, la faible taille des

nodules alors obtenus semble indiquer que le tissu pulmonaire a un rôle adjuvant.

f. Nous avons greffé simultanément du conjonctif lâche sous-cutané prélevé dans la région lombaire de Souris adulte et du tissu pulmonaire de souriceau nouveau-né. Dans un cas sur trente greffes réalisées il s'est formé un nodule cartilagineux. Ce conjonctif ne semble donc pas avoir au même point les propriétés chondrogènes du conjonctif auriculaire.

2. *Évolution des métaplasies cartilagineuses provoquées dans le pavillon de l'oreille de Souris adulte lors de leur transplantation intra-oculaire au contact d'un fragment de poumon de souriceau nouveau-né.* — Trente-quatre greffes de ce type ont été réalisées afin de déterminer si une prolifération s'ensuivrait. Nous avons aussi greffé 14 nodules seuls.

La mesure des greffons n'a pas révélé d'accroissement des nodules cartilagineux.

Leur analyse histologique a montré, au contraire, une dégénérescence des chondroblastes, puis leur disparition.

Conclusions. — 1° Nous avons étudié l'origine des néoformations cartilagineuses dans l'oreille externe de la Souris albinos (Swiss).

2° Le conjonctif lâche sous-cutané du pavillon de l'oreille est à l'origine des nodules cartilagineux.

3° Le tissu pulmonaire de souriceau nouveau-né, qui peut provoquer l'apparition de ces nodules, ne semble avoir qu'un rôle adjuvant.

4° Du tissu conjonctif lâche sous-cutané provenant de la région lombaire de Souris n'a que des propriétés chondrogènes très réduites.

5° L'évolution des nodules cartilagineux obtenus dans le pavillon de l'oreille semble limitée. Leur transplantation intra-oculaire seuls ou au contact de tissu pulmonaire n'est pas suivie d'accroissement.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) R. M. May, Tran Ba Loc et J.-P. Denèfle, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 178.

(Laboratoire de Zoologie et d'Anatomie comparée, Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Seine-et-Oise.)

RADIOBIOLOGIE. — *Radiovaccination cutanée du Rat.* Note (*) de M. **Jean Loiseleur**, Mlle **Liliane Catinot** et Mme **Annick de Vomecourt**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Un traitement combinant d'une part une injection de dinitrophénol, de bleu de méthylène et d'aminothiazol et, d'autre part, une première irradiation cutanée, entraîne une radiorésistance persistante du tissu cutané, qui se trouve ainsi radiovacciné.

1. Il a été montré ([1]) que l'injection simultanée de dinitrophénol, de bleu de méthylène et d'aminothiazol permet la radioprotection cutanée du Rat.

En réalité, cette disparition de la radiosensibilité se poursuit dans une deuxième étape bien distincte. Après une latence de 48 h, il apparaît un nouveau type de radioprotection cutanée, résultant d'une réaction cellulaire au traitement chimique initial. Deux facteurs caractérisent cette radioprotection : elle apparaît après une latence de quelques jours et elle persiste pendant plusieures semaines, en présentant son maximum vers le 8e jour. La figure 1 reproduit l'évolution des radiolésions consécutives à l'administration de 3 500 r sur la peau de trois groupes d'animaux, respectivement 4, 8 ou 20 jours après l'injection des produits chimiques. On constate partout la radiorésistance et surtout une réparation rapide, laquelle exige évidemment l'intervention d'un facteur général de restauration.

2. Un rapprochement s'impose avec un phénomène de radioprotection, récemment signalé ([2]) : il s'agit de la diminution de la radiosensibilité cutanée consécutivement à l'irradiation de deux champs différents, à un intervalle de quelques jours. En effet, ces deux groupes différents d'expériences présentent de nombreux points communs. Le point de départ consiste toujours dans l'intervention initiale d'un agent agressif, capable de déclencher un « stimulus » de restauration, soit le traitement chimique, soit la première des deux irradiations. Dans les deux cas, il apparaît la nécessité d'une latence, de durées comparables, après laquelle la radiosensibilité du tissu cutané est diminuée pendant une période prolongée de plusieures semaines. Tout se passe enfin comme si l'agression initiale avait déclenché la même intervention d'un facteur de restauration général, intéressant la totalité du tissu cutané.

3. L'expérience montre que la combinaison des deux agents — c'est-à-dire un traitement chimique précédant immédiatement une première irradiation cutanée — entraîne un degré de protection très élevé. La figure 2 permet de comparer l'allure des radiolésions chez deux groupes de rats subissant chacun trois irradiations successives, les uns (courbe pointillée)

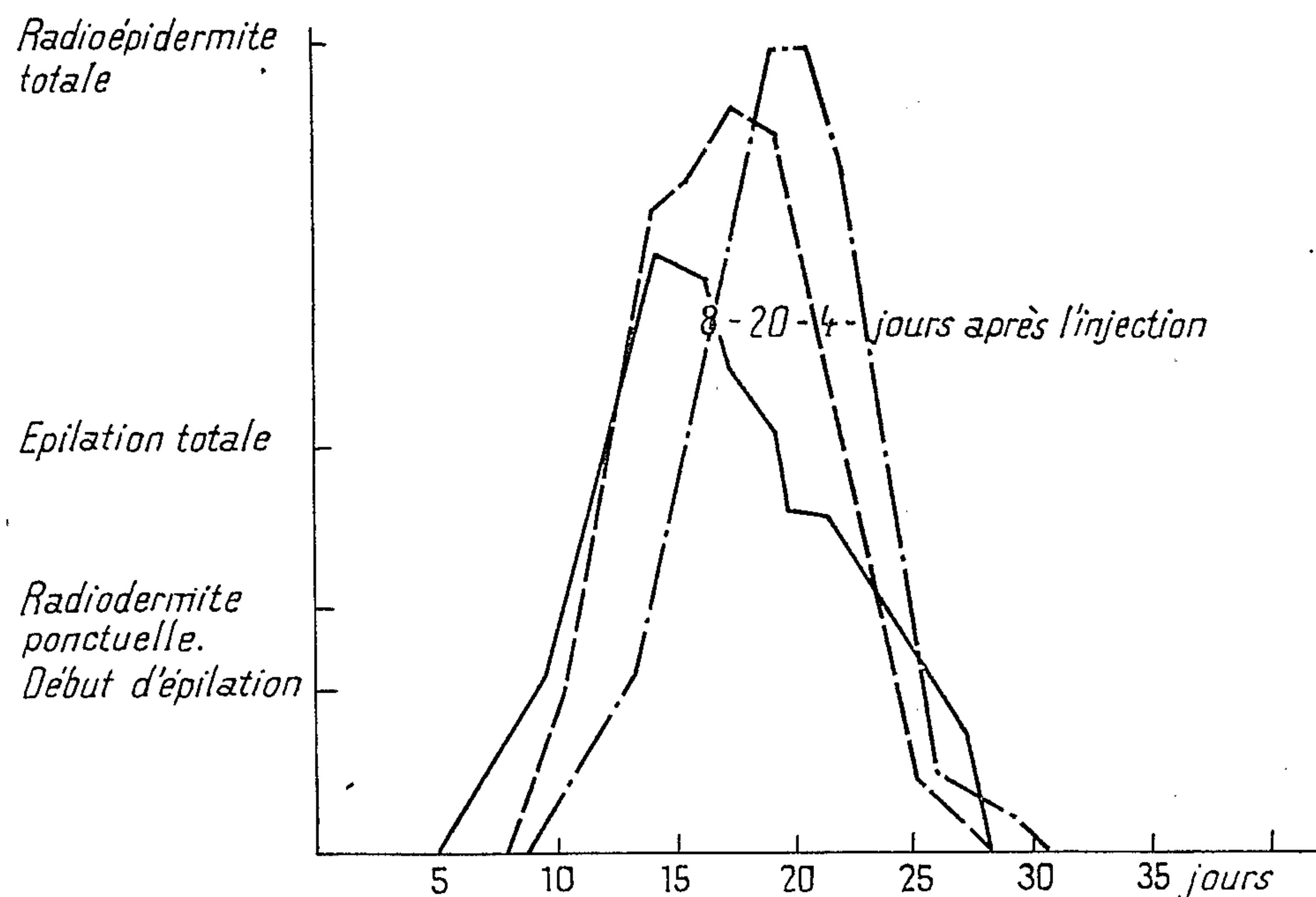


Fig. 1. — Persistance de la radioprotection consécutivement à une injection préalable. Trois groupes de rats reçoivent 3 500 r sur une plage cutanée, respectivement les 4[e], 8[e] ou 20[e] jours consécutifs à l'injection.

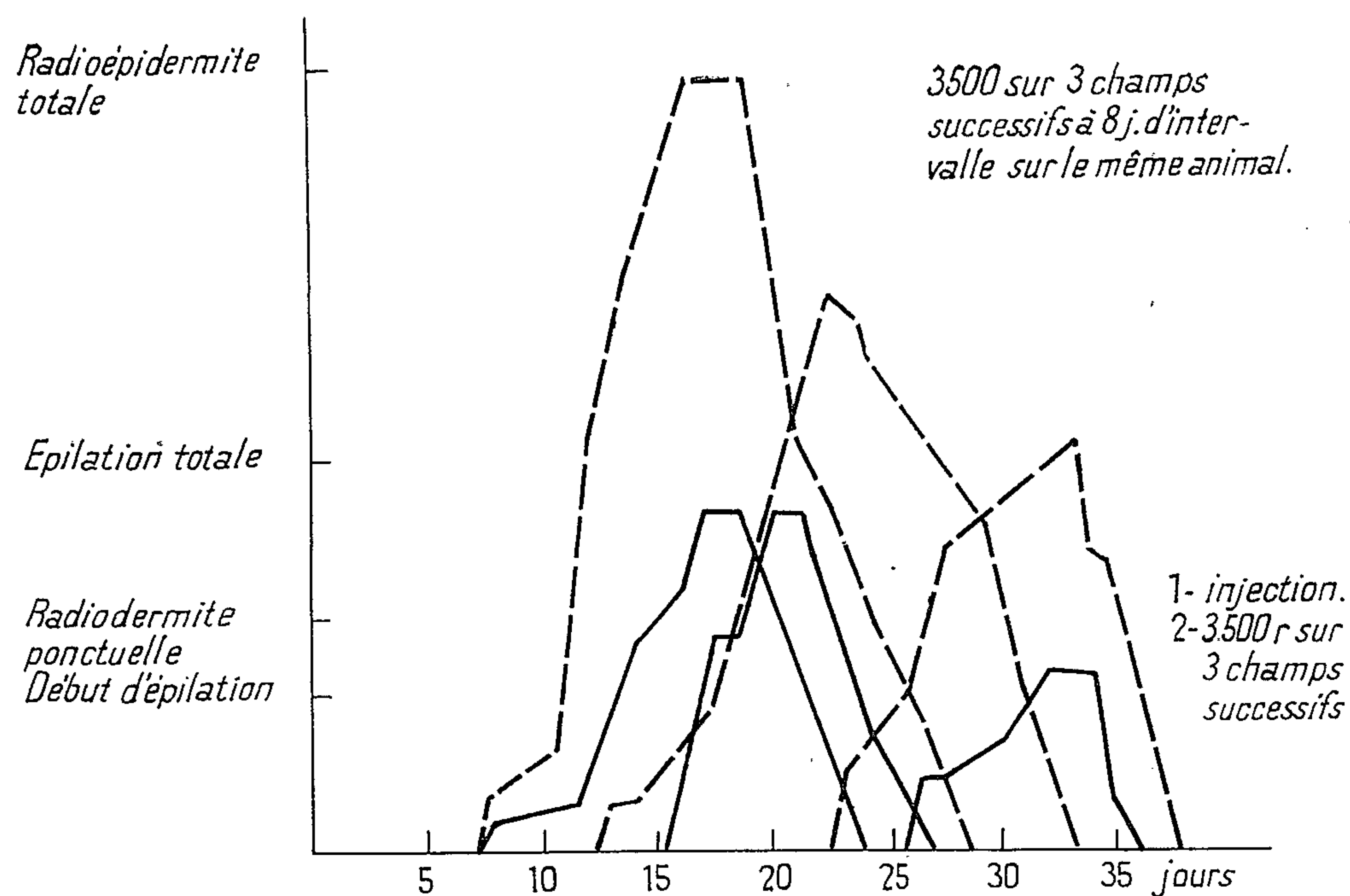


Fig. 2. — Irradiation de trois champs successifs à 8 jours d'intervalle, sur le même animal sans ou avec traitement chimique préalable. Dans ce dernier cas, les courbes traduisent un état permanent de radiorésistance, définissant la radiovaccination.

simplement irradiés à 8 jours d'intervalle sur trois champs cutanés différents, les autres (courbe en trait plein) recevant d'abord le traitement chimique et, 40 mn après, la même série d'irradiations successives. Dans ce dernier cas, les radiolésions sont dès le début insignifiantes et deviennent à peine marquées après la troisième de ces irradiations, ce qui démontre en même temps l'importance et la persistance de la radioprotection. Le phénomène est très net et permet de considérer cette protection à long terme comme une « radiovaccination », étant bien entendu que cette expression ne préjuge en rien sur l'origine de cette protection.

(*) Séance du 26 février 1962.
(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1364 et 1624.
(2) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1339.

BIOPHYSIQUE. — *Rôle des groupes* SH *dans la structure de la β-lactoglobuline.* Note de M. **Dominique Pantaloni**, présentée par M. Georges Champetier.

Le démasquage des deux groupes SH de la β-lactoglobuline s'accompagne d'une modification importante de la structure de cette protéine. Ce changement intramoléculaire serait la première étape commune à différents modes de dénaturation de la β-lactoglobuline.

Il est bien connu maintenant que la molécule de β-lactoglobuline en solution aqueuse subit une transformation réversible entre pH 6 et 9 [1], [2], [3]. Cette transformation se traduit par le démasquage de deux carboxyles anormaux qui s'ionisent dans cette zone de pH, par la coupure de la molécule en deux sous-unités identiques et par un remaniement des structures secondaire et tertiaire que traduit une variation importante des constantes de dispersion rotatoire. Il nous semble que ce réarrangement de la molécule est nécessaire pour rendre accessible le groupe SH de chaque demi-molécule aux composés mercuriels ($HgCl_2$, PCMB), à l'argent, au cuivre, etc.

L'action du cuivre sur la lactoglobuline mérite une attention particulière. En effet, nous avons observé que la β-lactoglobuline en solution aqueuse pour des valeurs du pH supérieures à 7,3 en présence d'un ion cuivre (Cu^{++}) par demi-molécule, exhibe une bande d'absorption à 375 mμ tout à fait comparable à celle que Klotz [4] a découverte en étudiant les complexes du cuivre avec la sérum-albumine bovine. Cet auteur a interprété cette absorption comme étant due à une interaction d'un type particulier du cuivre avec le SH de la sérum-albumine.

Nous avons étudié la cinétique d'apparition et de disparition de ce pic à 375 mμ et la variation du pouvoir rotatoire α d'une même solution de β-lactoglobuline en présence d'une même quantité d'ions cuivre.

Nous avons obtenu les courbes 1 et 2 de la figure 1 ; l'étude de ces courbes nous révèle que nous sommes en présence d'une suite de deux réactions successives du premier ordre du type A → B → C, où A serait le complexe lactoglobuline-cuivre (l Cu), B le complexe intermédiaire de transition (l' Cu) responsable de l'absorption à 375 mμ et C la lactoglobuline transformée (l'' Cu) caractérisé par $[\alpha]_{436}$ 157° (la lactoglobuline non traitée a un $[\alpha]_{436}$ 100° à pH 8,3). Tenant compte du fait que de faibles quantités de cuivre permettent la transformation totale de l en l', nous proposons le schéma de réaction suivant qui met en évidence le rôle catalytique du cuivre :



$$l + \mathrm{Cu} \rightleftharpoons l\mathrm{Cu} \rightleftharpoons l'\mathrm{Cu} \rightarrow l''\mathrm{Cu} \rightleftharpoons l'' + \mathrm{Cu}$$

(l est ici le symbole représentant la demi-molécule de lactoglobuline).

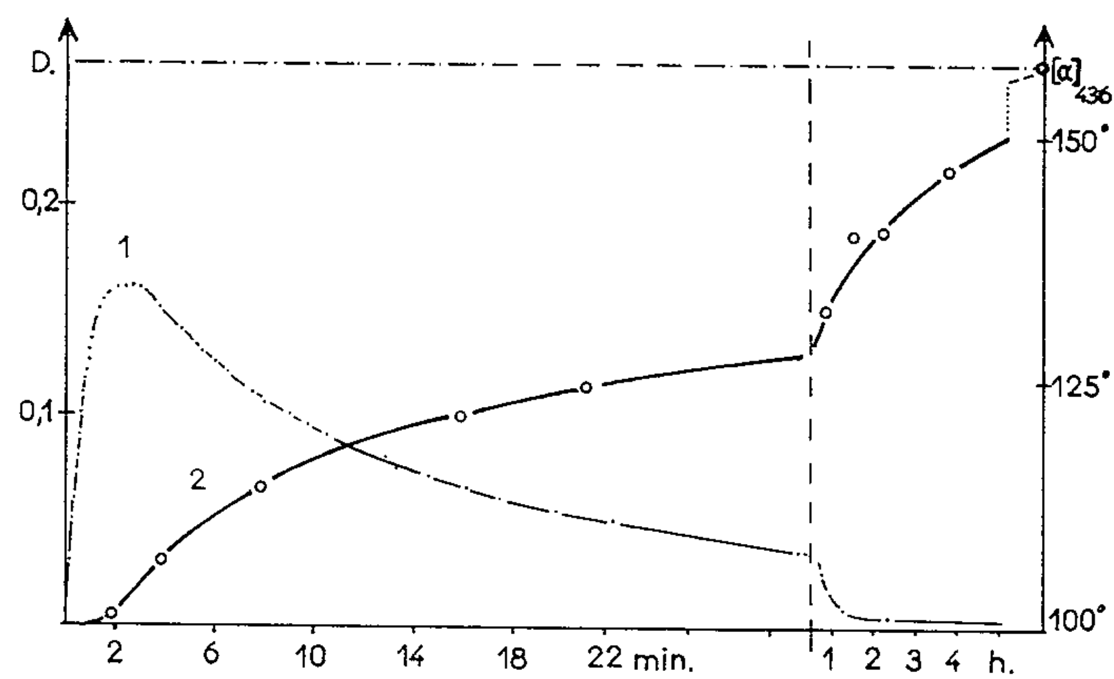


Fig. 1.

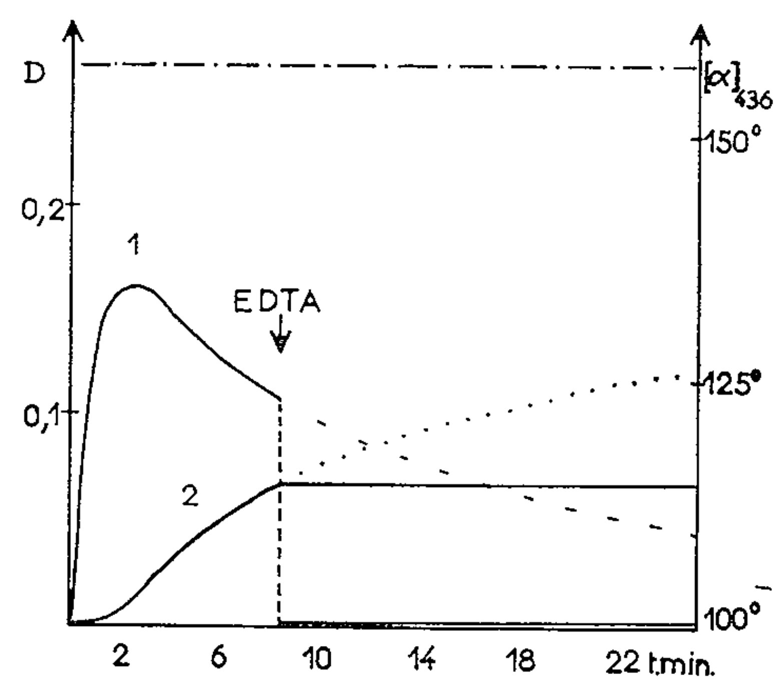


Fig. 2.

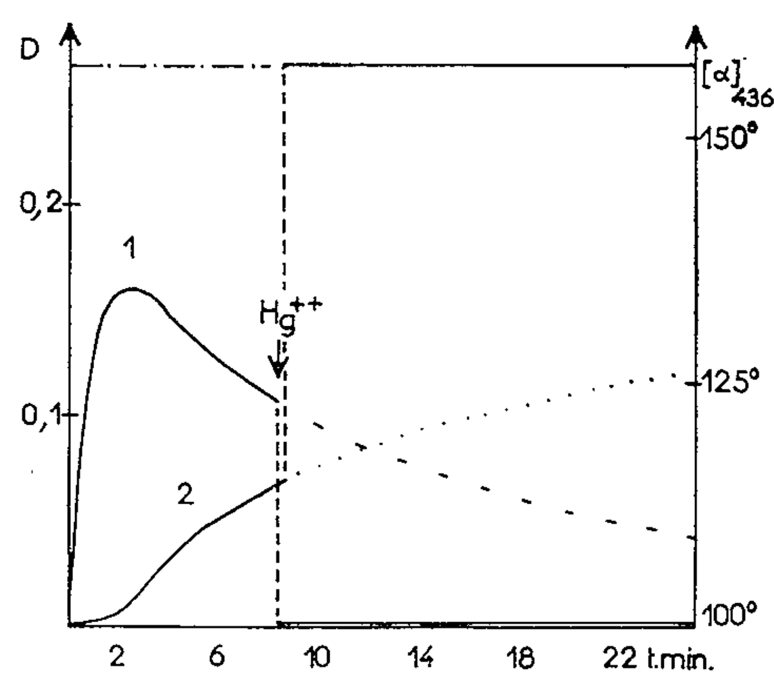


Fig. 3.

Fig. 1, 2 et 3.

Courbes 1 : Variation de la densité optique à 375 mμ.
Courbes 2 : Variation du pouvoir rotatoire spécifique apparent à 346 mμ.
(Lactoglobuline $1{,}54 \cdot 10^{-4}$ M en tampon véronal pH 8,3; $\mu = 0{,}1$; T = 21°C; en présence de $CuSO_4$ $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ M.)

Action de divers agents sur cette cinétique. — L'*EDTA* (éthylène diamine tétracétate) inhibe la réaction en chélatant le cuivre : il entraîne la disparition instantanée du complexe intermédiaire et bloque la transformation de la lactoglobuline dont les proportions restent au niveau atteint (*fig.* 2).

La *cystéine* a la même action que l'EDTA, mais la compétition pour le cuivre n'étant pas aussi forte, l'inhibition n'est pas totale et la réaction continue très lentement.

Le *mercure* entraîne instantanément la disparition du pic à 375 mμ et une augmentation brutale du pouvoir rotatoire correspondant à la transformation totale de l en l' (*fig.* 3). Les ions mercuriques, en l'absence de cuivre produisent la même transformation. La quantité de molécules transformées est proportionnelle à la quantité $(Hg^{++})/(l)$, le mercure n'a donc pas d'action catalytique; or l'effet maximal est atteint pour $(Hg^{++})/(l) = 0{,}5$, il faut donc admettre qu'aux faibles concentrations un ion mercure peut se fixer à la fois sur deux demi-molécules. Ce résultat a été confirmé par des mesures de diffusion de la lumière.

Si la lactoglobuline est préalablement soumise à l'action des ions Hg^{++} ou Ag^{+}, du PCMB, des ions OH^{-} (3 mn à pH 11), de la chaleur (3 mn à 80°C), de la trypsine, le pic à 375 mμ n'apparaît plus par addition de cuivre, le pouvoir rotatoire spécifique après ce traitement a atteint une valeur peu différente de 157°, et les constantes de dispersion rotatoire sont identiques dans tous les cas; ce qui laisse supposer que nous avons atteint la même étape de transformation. Cette étape apparaît comme nettement définie et semble être provoquée par le démasquage d'un SH par demi-molécule de lactoglobuline.

L'étude différentielle du spectre d'absorption ultraviolet (de 290 à 330 mμ) de la lactoglobuline traitée par Hg^{++}, Ag^{+}, Cu^{++}, OH^{-} ou par la chaleur, montre par rapport à la lactoglobuline native la même modification spectrale. Ce phénomène peut être interprété comme un même changement de structure au voisinage des groupes chromophores de cette protéine.

Les courbes de titrage de la lactoglobuline soumise à l'action des ions Hg^{++}, Cu^{++} ou OH^{-} présente la même modification par rapport à la lactoglobuline non traitée. Cette différence est due au démasquage irréversible de deux carboxyles anormaux que Tanford et coll. ont décrit dans le cas de la dénaturation alcaline de la lactoglobuline.

(1) C. TANFORD, L. G. BUNVILLE et Y. NOZAKI, *J. Amer. Chim. Soc.*, 81, 1959, p. 4032.
(2) C. GEORGES et S. GUINAND, *Congrès International de Stokholm*, août 1961.
(3) D. PANTALONI, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2459.
(4) I. M. KLOTZ et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5537; 77, 1955, p. 1919.
(5) H. A. SCHERAGA, *Protein Structure*, Academic Presse, 1961, p. 217.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Biologie physicochimique, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité Secret.

COMITÉ SECRET.

La Section de médecine et chirurgie, par l'organe de son Doyen, présente la liste suivante de candidats à la place vacante par la mort de M. *Georges Guillain* :

En première ligne .... M. **Henri Bénard.**

En deuxième ligne, ex æquo ⎫ MM. **Georges Heuyer.**
et par ordre alphabétique .. ⎭ **Raymond Turpin.**

En troisième ligne, ex æquo ⎫ MM. **Théophile Alajouanine.**
et par ordre alphabétique .. ⎭ **Lucien de Gennes.**

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

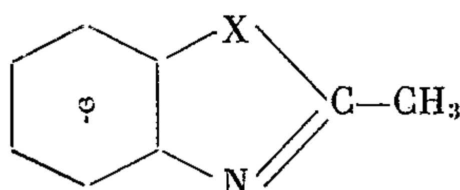
La séance est levée à 17 h 5 m.

R. C.

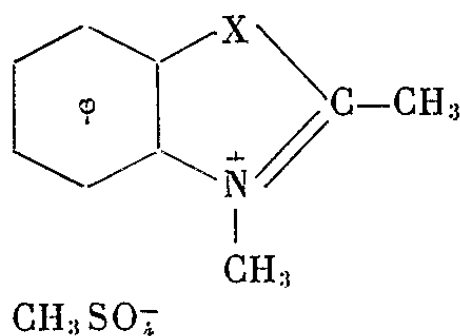
BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1962.
(*Suite.*)

Bulletin de la Société chimique de France, nos 267 et 268, 1961. *Contribution à l'étude physico-chimique des bases hétérocycliques azotées et de leurs sels d'onium.* I. *Spectres d'absorption ultraviolets d'une série de bases de la forme :*



par Yvette Maroni-Barnaud, Henri Wahl et Pierre Maroni, avec la collaboration technique de Thérèse Jambu. II. *Spectres d'absorption ultraviolets des sels quaternaires*



par Yvette Maroni-Barnaud, Henri Wahl et Pierre Maroni avec la collaboration technique de Thérèse Jambu. Nancy, E. N. S. I. C., 1961; 2 extraits 27 cm.

Revue d'histoire des sciences et de leurs applications. Tome XIV, fasc. 2, 1961 : *Buffon et les fusées volantes*, par Lesley Hanks. Paris, Presses universitaires de France; 1 fasc. 24 cm.

Proceedings of the international symposium on linear spaces, held at the hebrew University of Jerusalem, July 5-12, 1960. A publication of the Israël Academy of sciences and Humanities. Jerusalem, Academie Press et Oxford, London, New York, Paris, Pergamon Press, 1961; 1 vol. 24,5 cm.

Université de Paris, Palais de la Découverte. Série A, no 273 : *La pollution atmosphérique*, par A. Roussel; no 274 : *La biologie inventrice*, par Jean Rostand; no 275 : *Les problèmes d'hydrodynamique posés par la résistance des carènes*, par E. Ravilly; no 276 : *L'arrangement des atomes dans les corps solides*, par Hubert Curien. Série D, no 76 : *Les polémiques concernant le principe de moindre action au* XVIIIe *siècle*, par Suzanne Bachelard; no 77 : *R. J. Bošković et la théorie de la figure de la terre*, par Željko Markovi´. Paris; 6 fasc. 18 cm.

Tendances actuelles de la recherche scientifique. Étude sur les tendances principales de la recherche dans le domaine des sciences exactes et naturelles, la diffusion des connaissances scientifiques et leur application à des fins pacifiques, par Pierre Auger. Paris, Unesco, 1961; 1 vol. 27 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 12 MARS 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX.

M. **ANDRÉ GOUGENHEIM**, élu Membre de la Section de géographie et navigation le 22 janvier 1962, en remplacement de M. *Donatien Cot*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences mathématiques et physiques.

M. le Président donne lecture du décret, en date du 7 mars 1962, approuvant son élection; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de l'organisation, par la Société d'encouragement pour la recherche et l'invention, d'une **JOURNÉE NATIONALE RECHERCHE ET INVENTION**, qui aura lieu à Paris, le 25 mars 1962.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont remis ou adressés en hommage à l'Académie :

— par M. **LOUIS DE BROGLIE**, deux volumes dont il a écrit la *Préface : Traité de microscopie électronique*, publié sous la direction de CLAUDE MAGNAN avec la collaboration de NINA CARASSO, PIERRE FAVARD, CHARLES FERT, AGNÈS OBERLIN, ADRIEN SAULNIER et CYRIL TCHOUBAR, avec une *Introduction* de M. **GASTON DUPOUY**;

— par M. **GEORGES CHAMPETIER**, le tome Ier de : *Physique des peintures, vernis et pigments*, publié sous sa direction et celle de M. HENRI RABATÉ; M. JEAN-LOUIS RABATÉ étant Secrétaire général de la rédaction;

— par M. **RAYMOND CORNUBERT**, le tome III de son *Dictionnaire chimique allemand-français. Mots et locutions fréquemment rencontrés dans les textes de langue allemande.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Francesco Vacirca. *La teoria generale della patologia. Trattato moderno di patologia generale.*

2° *Éléments de mécanique rationnelle à l'usage des électroniciens*, par Franz Bultot. Préface de Louis de Bruyne et P. Poincelot.

3° *Recueil des travaux du laboratoire de biologie végétale de la Faculté des sciences de Bordeaux*, effectués sous la direction du Professeur R. David.

4° *Scientific reports of the research Institute for theoretical physics, Hiroshima University*, n° 1. *The mathematical theory of plane gravitational waves in general relativity*, by Hyoitiro Takeno.

ÉLECTIONS, DÉLÉGATIONS.

L'Académie procède par la voie du scrutin à l'élection d'un membre de la Section de médecine et chirurgie en remplacement de M. *Georges Guillain*, décédé.

Le nombre de votants étant 67, le scrutin donne les résultats suivants :

M. Raymond Turpin obtient	35	suffrages
M. Henri Bénard	17	»
M. Georges Heuyer	13	»
M. Théophile Alajouanine	2	»

M. **Raymond Turpin**, ayant obtenu la majorité des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

Par la majorité absolue des suffrages, Mlle **Marguerite Perey** est élue Correspondant pour la Section de Physique, en remplacement de M. *Émile Henriot*, décédé.

Le Comité national constitué pour le **Troisième centenaire de la mort de Blaise Pascal** prie l'Académie, qui accepte, de bien vouloir l'autoriser à se placer sous ses auspices.

Il l'invite à se faire représenter aux Cérémonies et Manifestations qui auront lieu à cette occasion.

Sont délégués :

— à la Cérémonie qui se déroulera en l'Église Saint-Étienne-du-Mont, à Paris, le 25 mai, à 20 h 45 m : M. **Jean-Jacques Trillat**;

— à la Cérémonie de Clermont-Ferrand, le 4 juin : M. **Arnaud Denjoy**, conjointement avec MM. **Louis Hackspill** et **Jean-Jacques Trillat**, précédemment désignés;

— à la réunion solennelle qui se tiendra le 13 juin, à 10 h, en la salle des séances de l'Institut de France : M. **Arnaud Denjoy**;

— à l'Hommage national qui sera rendu à **Blaise Pascal** dans le Grand Amphithéâtre de la Sorbonne, le même jour à 20 h 45 m : M. **Louis de Broglie**.

M. **Jean Laval** est délégué, conjointement avec MM. **Jean-Jacques Trillat** et **Jean Wyart** précédemment désignés, aux Cérémonies du 50ième anniversaire de la **Diffraction des Rayons X**, qui auront lieu à Munich, du 25 au 27 juillet 1962.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Étranglement optimal d'une chambre d'équilibre pour fermetures instantanées.* Note de MM. **Léopold Escande, Henri Godines** et **Jean Claria.**

Cette étude met en évidence le fait que la solution la plus économique correspond à l'emploi systématique de l'étranglement dit optimal et précise la cote la plus élevée atteinte par le plan d'eau dans chaque cas.

1. Dans leurs études sur les chambres d'équilibre à étranglement [1] MM. Calame et Gaden ont fourni, en particulier, pour la fermeture complète instantanée, un abaque donnant, en fonction des pertes de charge p_0 dans le canal d'amenée et r_0 dans l'étranglement, la cote maximale z_m atteinte par le plan d'eau, à la fin de la première montée, et la pression maximale y_m supportée par le canal d'amenée, toutes quantités étant exprimées en grandeurs relatives. Cet abaque met en évidence les valeurs de r_0 pour lesquelles $y_m = z_m$, l'étranglement correspondant étant qualifié d'étranglement optimal.

Effectivement, pour les valeurs de p_0 comprises entre 0 et 0,5, z_m et y_m représentent respectivement la plus forte montée et la plus forte pression supportées par le canal d'amenée : l'adoption de l'étranglement dit optimal correspond bien à la solution la plus économique.

Pour les valeurs de p_0 supérieures à 0,5 certaines fermetures partielles, en appelant ainsi une fermeture complète à partir d'un débit initial égal seulement à une fraction du débit maximal, provoquent une montée du plan d'eau supérieure à z_m : nous appellerons z_{mp} la plus forte montée susceptible d'être ainsi obtenue.

L'abaque de Calame et Gaden met en évidence les valeurs de r_0 pour lesquelles la plus forte montée est due à une fermeture totale.

Nous appellerons r'_0 et r''_0 les valeurs de r_0 correspondant respectivement à l'étranglement optimal et à l'étranglement pour lequel on a $z_m = z_{mp}$.

Les valeurs de r'_0 et r''_0 sont nettement différentes comme le montre le tableau I ci-dessous.

Tableau I.

p_0	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
r'_0	0,9	0,96	1,02	1,08	1,15	1,23
r''_0	0,9	0,765	0,71	0,675	0,655	0,63

2. En prenant $r_0 = r'_0$, et en utilisant la méthode indiquée par Calame et Gaden, nous avons déterminé, en fonction de p_0, les valeurs de z_{mp} et nous les avons comparées aux valeurs de z_m correspondantes.

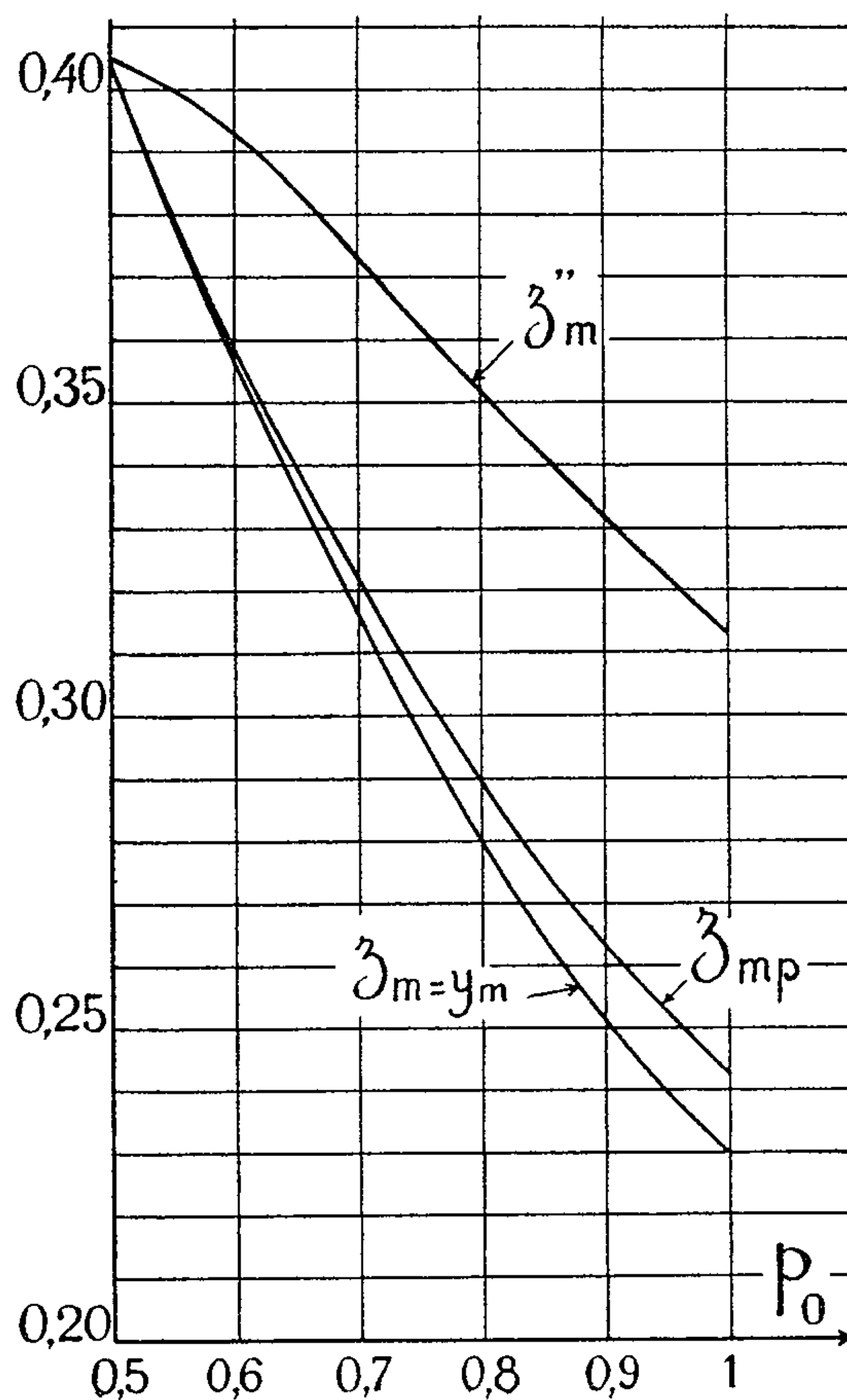
Comme le montre le tableau II ci-après z_{mp} ne dépasse z_m que très faiblement : l'écart maximal, pour $p_0 = 1$, correspond à 5,3 %.

TABLEAU II.

p_0	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
z_m	0,405	0,357	0,316	0,28	0,251	0,23
z_{mp}	0,405	0,358	0,322	0,289	0,263	0,242
z''_m	0,405	0,393	0,373	0,352	0,332	0,313

3. Par contre, si l'on calcule la cote maximale z''_m atteinte par le plan d'eau à la suite d'une fermeture complète instantanée du débit maximal avec un étranglement r''_0 on obtient des valeurs de z''_m très nettement supérieures à celles de $z_m = y_m$ et de z_{mp} comme le montre également le tableau II.

4. Au point de vue économique il n'y a donc aucun intérêt à adopter l'étranglement r''_0 qui conduit à une montée plus forte du plan d'eau, c'est-à-dire à une chambre d'équilibre plus volumineuse, et à une pression dans le canal d'amenée nettement supérieure.



Il convient donc d'adopter dans tous les cas l'étranglement dit optimal en retenant, pour cote maximale du plan d'eau et pression maximale dans le canal d'amenée :

$$z_m = y_m \quad \text{pour} \quad 0 < p_0 < 0,5,$$
$$z_{mp} \quad \text{pour} \quad p_0 > 0,5.$$

Sur la figure nous avons tracé les courbes donnant, en fonction de p_0 pour $0,5 < p_0 < 1$, les valeurs de $z_m = y_m$, z_{mp} et z''_m.

(1) J. CALAME et D. GADEN, *Théorie des chambres d'équilibre*, 1926, Éditions La Concorde, Lausanne et Gauthier-Villars, Paris.

ALGOLOGIE. — *Sur la reproduction et le développement de* Petalonia zosterifolia *(Reinke) Kuntze*. Note (*) de M. **Pierre Dangeard.**

Le développement des zoospores de *Petalonia zosterifolia* (Reinke) Kuntze donne naissance à des pléthysmothalles formateurs de sporanges pluriloculaires et uniloculaires. Ces pléthysmothalles peuvent, d'autre part, engendrer par bourgeonnement de jeunes *Petalonia*. L'existence de sporanges uniloculaires dans le cycle évolutif des Scytosiphonacées est montrée pour la première fois.

Le *Petalonia zosterifolia* est une Phæophycée de la famille des Scytosiphonacées, assez rare en France, puisque G. Hamel [1] n'en signale que trois stations : Cherbourg, Brest et Quiberon. Nous le connaissons en outre, depuis longtemps, à Soulac, où il se développe durant l'hiver sur des enrochements de la plage très battus par la mer.

Or si le développement de l'espèce voisine *Petalonia fascia* (Müller) Kuntze et des autres Scytosiphonacées (*Scytosiphon, Colpomenia*) a été fréquemment étudié, sans pour autant résoudre la question de leur cycle évolutif, il n'en est pas de même pour le *Petalonia zosterifolia* : c'est ce qui nous a engagé à entreprendre ces recherches.

Le *P. zosterifolia*, comme les autres Scytosiphonacées, se reproduit au moyen de zoospores issues de sporanges pluriloculaires, les seuls connus. Nous avons recueilli ces zoospores qui, sans qu'aucune copulation intervienne, ont germé directement et immédiatement.

Une première série de culture sur lame a été entreprise le 19 décembre et une deuxième, dans les mêmes conditions, le 16 janvier. Les résultats obtenus n'ont pas été identiques.

Les premières cultures ont donné naissance à des pléthysmothalles constitués de filaments ramifiés rampants, libres sur le pourtour et plus ou moins accolés les uns aux autres vers le centre où ils peuvent émettre des branches dressées (*fig.* A). Ces pléthysmothalles peuvent produire des disques ou des formations myrionématoïdes et aussi des formations de type glomérulaire comparables à ce que C. Sauvageau appelle « broussins » dans le développement du *P. fascia* [2].

Ces pléthysmothalles ont produit, au bout d'environ un mois, de nombreux sporocystes pluriloculaires sur des filaments couchés ou dressés; ces sporanges peuvent être sessiles ou plus souvent pédicellés (*fig.* B). Un peu plus tard sont apparus des sporocystes uniloculaires, soit sur les filaments prostrés, soit sur des filaments dressés, ces derniers souvent côte à côte avec les sporocystes pluriloculaires.

Dans l'autre série de cultures, il n'y a pas eu de production de sporocystes pluriloculaires, mais formation uniquement de sporocystes uniloculaires et seulement de la catégorie apparaissant sur les filaments prostrés. Ils étaient identiques à ceux obtenus dans cette situation sur les pléthysmo-

thalles de la première série, c'est-à-dire sphériques, d'un diamètre à maturité d'environ 30 μ et sessiles (*fig.* C), de plus ils étaient accompagnés de poils assez courts (paraphyses). En outre, dans toutes les cultures de cette série, il y a eu production de plantules de *Petalonia* prenant naissance aux dépens de certaines cellules des pléthysmothalles, parfois au voisinage immédiat des sporocystes uniloculaires.

Une deuxième génération de pléthysmothalles obtenus à partir des zoospores des sporocystes pluriloculaires de la première série de cultures s'est montrée différente de la première : cette génération en effet possédait une allure ectocarpoïde, sans formations discoïdes ou myrionématoïdes, mais pourvue de filaments assimilateurs dressés, parfois terminés en longs poils incolores. Ces pléthysmothalles ont produit très vite des sporocystes pluriloculaires très nombreux (*fig.* D) et un petit nombre de sporocystes uniloculaires du type de ceux portés sur les filaments dressés de la première génération, dans la première série de cultures, c'est-à-dire qu'ils étaient de forme ovoïde, sessiles, ou brièvement pédicellés.

Une troisième génération à partir des zoospores de sporocystes pluriloculaires de cette deuxième génération s'est montrée identique à la deuxième, sauf absence constatée de sporocystes uniloculaires.

D'après ces premiers résultats le développement du *Petalonia zosterifolia* apparaît plus complexe qu'il n'était prévisible d'après les faits connus chez l'espèce voisine *P. fascia.* La plante adélophycée, issue des zoospores des *Petalonia* de la nature, présente à la fois les caractères d'un protonéma et ceux d'un pléthysmothalle. Le fait que ces derniers produisent des sporocystes uniloculaires est important, car s'ils sont le siège de la méiose, comme on l'admet généralement, il en résulte que ces pléthysmothalles sont diploïdes, comme le sont également, sans doute, les *Petalonia* qui les ont engendrés. Les plantules nées sur ces pléthysmothalles doivent évidemment être aussi diploïdes. Elles ont atteint quelques millimètres dans nos cultures et nous espérons pouvoir les conduire jusqu'à la fertilité.

Si la découverte de sporocystes uniloculaires dans le cycle évolutif du *Petalonia zosterifolia* permet d'attribuer à cette algue, avec vraisemblance, une alternance de générations, contrairement à ce qui était connu chez les autres Scytosiphonacées, il s'en faut cependant que le cycle évolutif soit encore entièrement élucidé; il sera nécessaire, en particulier, de suivre la destinée des zoospores sorties des sporocystes uniloculaires : c'est ce que nous nous proposons de réaliser prochainement.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) G. HAMEL, *Phéophycées de France*, Paris, 1931-1939, 432 pages, 10 planches.

(2) C. SAUVAGEAU, *Bull. Stat. biol. d'Arcachon*, 26, 1929, p. 253-420.

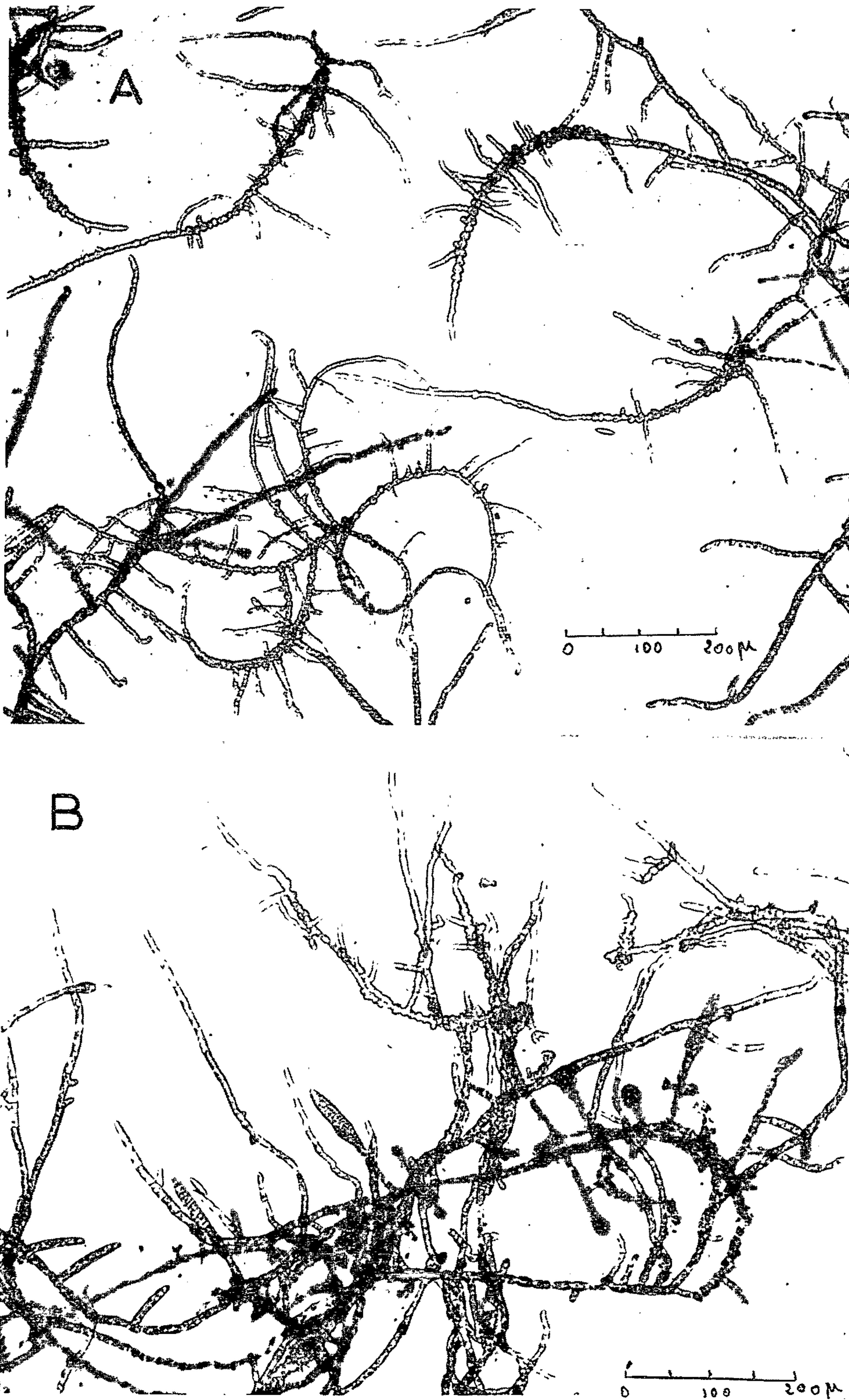


Planche I. — *Petalonia zosterifolia* (Reinke) Kuntze.

A. Pléthysmothalles âgés de 24 jours de la première série de cultures. On note assez souvent la courbure caractéristique des axes. Début des formations glomérulaires.

B. Pléthysmothalles âgés de un mois de la première série de cultures portant des sporocystes pluriloculaires pédicellés.

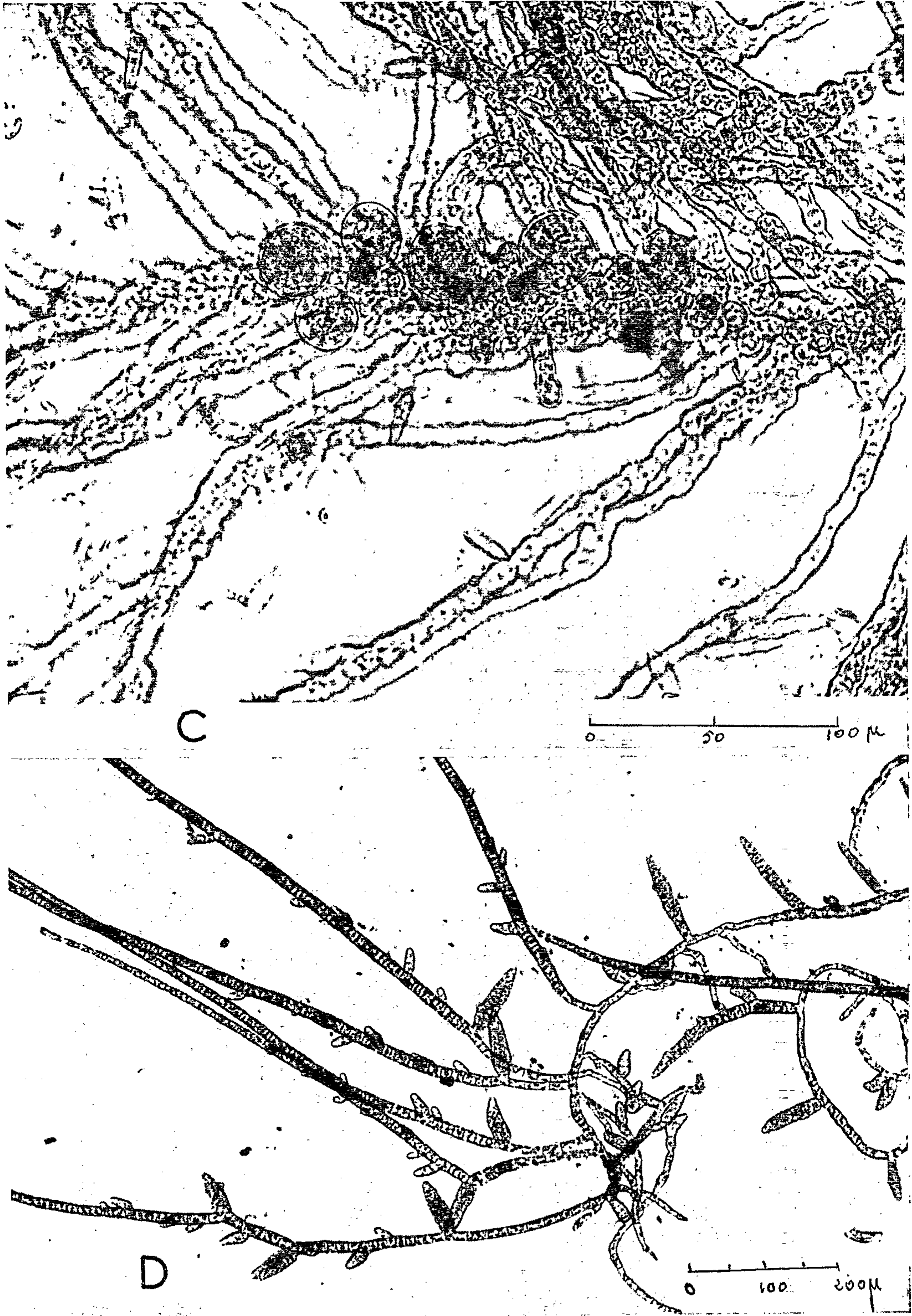


Planche II. — *Petalonia zosterifolia* (Reinke) Kuntze.

C. Portion d'un pléthysmothalle âgé de 25 jours de la deuxième série de culture, portant des sporocystes uniloculaires sessiles sur les filaments prostrés.

D. Pléthysmothalle ectocarpoïde, fertile, de deuxième génération obtenu à partir des zoospores des sporocystes pluriloculaires de la première série de culture.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur un ensemble de foncteurs primitifs pour le calcul propositionnel à m valeurs lequel constitue son propre m-al.* Note (*) de M. **Alan Rose**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous dirons (1) que la formule $\Psi(p_1, \ldots, p_n)$ du calcul propositionnel à m valeurs est la m-ale du type 1 de la formule $\Phi(p_1, \ldots, p_n)$ si, toutes les fois que $p_1, \ldots, p_n, \Phi, \Psi$ prennent les valeurs $x_1, \ldots, x_n, \varphi, \psi$ respectivement,

$$\psi(x_1 +' 1, \ldots, x_n +' 1) = \varphi(x_1, \ldots, x_n) +' 1,$$

où

$$x +' y \equiv x + y \pmod m, \qquad 1 \leqq x +' y \leqq m.$$

Dans cette Note, nous donnerons un ensemble complet de foncteurs primitifs indépendants pour le calcul propositionnel à m valeurs (2) $(m \geqq 4)$ lequel constitue son propre m-al. Cet ensemble comprendra un foncteur F à deux arguments et m foncteurs $S_1, \ldots, S_m$ à un argument. Si P, Q, FPQ, $S_1P, \ldots, S_mP$ prennent les valeurs $x, y, f(x, y), s_1(x), \ldots, s_m(x)$ respectivement, alors, pour tout x,

$$f(x, x) = x, \qquad f(x +' 1, x) = x +' 2,$$
$$f(x, y) = y +' 1 \qquad [y = x +' 1, \ldots, x +' (m-2)]$$

et, pour tout i $(1 \leqq i \leqq m)$,

$$s_i(i) = i +' (m-1),$$
$$s_i(x) = x \qquad [x = i +' 1, \ldots, i +' (m-1)].$$

L'indépendance du foncteur F se laisse facilement établir et, si $1 \leqq i \leqq m$, celle du foncteur S_i s'ensuit aussitôt des équations

$$f(i, i) = i,$$
$$s_j(i) = i \qquad (j = 1, \ldots, i-1, i+1, \ldots, m),$$
$$s_i(i) = i +' (m-1).$$

Il est clair que pour toutes les valeurs x, y,

$$s_{i+'1}(x +' 1) = s_i(x) +' 1,$$
$$f(x +' 1, y +' 1) = f(x, y) +' 1.$$

Ainsi les m-aux du type 1 des foncteurs $F, S_1, \ldots, S_{m-1}, S_m$ sont $F, S_2, \ldots, S_m, S_1$ respectivement et cet ensemble de foncteurs primitifs constitue son propre m-al.

Enfin nous considérons la saturation fonctionnelle du système. Il suffira ([3]) de définir les foncteurs S_{ij}, J_i ($i = 1, \ldots, m$; $j = 2, \ldots, m$) puisque S_{1m} peut très bien servir de foncteur de conjonction et que la formule

$$S_2 \ldots S_m FP_1 \ldots FP_{n-1} P_n$$

prend toujours la valeur 1. Nous donnons d'abord les définitions

$$GP =_{df} S_3 \ldots S_m P, \qquad V_1 P =_{df} S_2 GP,$$
$$HPQ =_{df} FFV_1 PQFGPQ, \qquad MP =_{df} FV_1 PP.$$

Ainsi, si P, Q, GP, V_1P, HPQ, MP prennent les valeurs x, y, $g(x)$, $\varphi_1(x)$, $h(x, y)$, $\mu(x)$ respectivement,

$$g(1) = 1, \quad g(x) = 2 \qquad (x = 2, \ldots, m),$$
$$\varphi_1(x) = 1 \qquad (x = 1, \ldots, m),$$
$$h(1, y) = f(1, y) \qquad (y = 1, \ldots, m),$$
$$h(x, y) = y +' 1 \qquad (x = 2, \ldots, m; y = 3, \ldots, m-1),$$
$$h(x, 1) = h(x, 2) = 4, \qquad h(x, m) = 3 \qquad (x = 2, \ldots, m),$$
$$\mu(1) = 1, \qquad \mu(m) = 2,$$
$$\mu(x) = x +' 1 \qquad (x = 2, \ldots, m-1).$$

Nous donnons ensuite les définitions

$$LPQ =_{df} M^{m-3} HPQ, \qquad UPQ =_{df} (LP)^{m-3} Q, \qquad WPQ =_{df} UPMUPQ.$$

Donc, si LPQ, UPQ, WPQ prennent les valeurs $l(x, y)$, $u(x, y)$, $w(x, y)$ respectivement, les nombres $l(1, 1), \ldots, l(1, m)$ forment une permutation des nombres $1, \ldots, m$, de même que les nombres $u(1, 1), \ldots, u(1, m)$ et aussi les nombres $w(1, 1), \ldots, w(1, m)$. Soit α le rang de la dernière de ces trois permutations. Si $x \neq 1$ nous avons

$$l(x, 1) = l(x, 2) = 2, \qquad l(x, m) = m,$$
$$l(x, y) = y - 1 \qquad (y = 3, \ldots, m-1).$$

Donc

$$u(x, m) = m, \qquad u(x, y) = 2 \qquad (y = 1, \ldots, m-1)$$

et

$$w(x, y) = 2 \qquad (y = 1, \ldots, m).$$

Nous donnons ensuite les définitions

$$S_{12} PQ =_{df} (WP)^{\alpha} Q,$$
$$Z_j PQ =_{df} M^{j-2} S_{12} PQ \qquad (j = 3, \ldots, m).$$

Ainsi les nombres $z_j(1, 1), \ldots, z_j(1, m)$ forment une permutation des nombres $1, \ldots, m$. Soit β_j le rang de cette permutation.

Nous pouvons alors donner les définitions

$$S_{1j} PQ =_{df} (Z_j P)^{\beta_j} Q \qquad (j = 3, \ldots, m).$$

Nous définissons ensuite les foncteurs V_2, M^* par

$$V_2 P =_{df} S_3 \ldots S_m S_1 P, \qquad M^* P =_{df} FV_2 PP.$$

Ainsi, si P, M^* P prennent les valeurs x, $\nu(x)$ respectivement

$$\nu(1) = 3, \qquad \nu(2) = 2,$$
$$\nu(x) = x \dotplus' 1 \quad (x = 3, \ldots, m).$$

Nous pouvons donc donner les définitions

$$S_{ij}PQ =_{df} S_{1j}M^{*m-i+1}PQ \qquad (i = 3, \ldots, m;\ j = 2, \ldots, m),$$
$$S_{2j}PQ =_{df} S_{3j}MPQ \qquad (j = 2, \ldots, m).$$

Enfin nous définissons les foncteurs $J_1, \ldots, J_m$ par

$$J_i P =_{df} S_{im} PV_1 P \qquad (i = 1, \ldots, m).$$

Nous notons, pour conclure, qu'il est impossible de trouver une solution où il existe un foncteur à deux arguments et moins de m foncteurs à un argument, à moins que l'ensemble de foncteurs à un argument ne contienne au moins deux sous-ensembles non vides dont chacun constitue son propre m-al. Dans ce dernier cas, la question de savoir si l'on peut trouver une solution plus simple reste indécise. Il est évident que la seule possibilité que nous ayons besoin de considérer est le cas de foncteurs F, $S_1, \ldots, S_{m/2}$ (m étant pair) où les m-ales du type 1 de Fpq, $S_1 p, \ldots, S_{m/2-1}p$, $S_{m/2}p$ sont Fqp, $S_2 p, \ldots, S_{m/2}p$, $S_1 p$ respectivement. Si 1/2 m est pair également, le système ne saurait être fonctionnellement saturé puisque la m-ale du type 1/2 m d'une formule quelconque est cette formule même. Si 1/2 m est impair alors

$$f\left(x \dotplus' \frac{1}{2}m, y \dotplus' \frac{1}{2}m\right) = f(y, x) \dotplus' \frac{1}{2}m.$$

Donc, en posant $x = 1/2\, m$, $y = m$, nous aurions

$$f\left(m, \frac{1}{2}m\right) = f\left(m, \frac{1}{2}m\right) \dotplus' \frac{1}{2}m,$$

c'est-à-dire une contradiction.

(*) Séance du 19 février 1962.

(1) *Math. Ann.*, à paraître.

(2) Si $m = 3$ alors la démonstration de saturation fonctionnelle n'est plus valable, puisque $h(x, 1) = 2$, $h(x, 2) = 1$. Le cas $m = 3$ sera traité dans une publication ultérieure.

(3) Cf. *Math. Ann.*, 143, 1961, p. 448.

(*Université de Nottingham, Angleterre.*)

ALGÈBRE. — *Radical tertiaire d'un sous-module et sous-modules tertiaires, dans un module sur un anneau non nécessairement commutatif.* Note (*) de M. **Jacques Fort**, présentée par M. Henri Villat.

Cette étude fait suite à celle du 16 mars 1959 ([6]), et porte essentiellement sur les notions de radical tertiaire et de sous-module tertiaire introduites par L. Lesieur et R. Croisot dans ([4]).
Ces notions sont étudiées dans le cas général au paragraphe 1, puis sous une condition (E) assez large au paragraphe 2. Un essai de comparaison des sous-modules tertiaires et unirésidués est entrepris au paragraphe 3.

Notations. — U désigne un $\mathcal{E}$-module à gauche sur l'anneau $\mathcal{E}$ non nécessairement commutatif, avec ou sans élément unité. (x) représente le sous-module engendré par $x \in \mathrm{U}$, et, pour $\alpha \in \mathcal{E}$, la notation $\alpha\mathcal{E}^{\star}x$ représente la réunion de $\{\alpha x\}$ et de tous les éléments de la forme $\alpha\rho x$, ρ décrivant $\mathcal{E}$.

Rappelons les définitions fondamentales données dans ([4]) :

Définition 1. — Soit X un sous-module de U. Les éléments α de $\mathcal{E}$ vérifiant la condition

$$a \notin \mathrm{X} \;\Rightarrow\; \exists\, a' \in (a), \quad \text{tel que} \quad a' \notin \mathrm{X}$$

et $\alpha\,\mathcal{E}^{\star}a' \subseteq \mathrm{X}$ est un idéal bilatère $\mathcal{R}$ (X) de $\mathcal{E}$, appelé *radical tertiaire* de X.

Définition 2. — Le sous-module T est dit *tertiaire* lorsqu'il vérifie

$$\alpha\mathcal{E}^{\star}b \subseteq \mathrm{T}, \qquad b \notin \mathrm{T} \;\Rightarrow\; \alpha \in \mathcal{R}(\mathrm{T}).$$

1. Aucune condition n'est imposée au module U.

Les résultats déjà obtenus dans ([6]) sont complétés et précisés, en particulier par les propriétés suivantes :

Proposition 1.1. — X *étant un sous-module de* U, *distinct de* U, *on a*

$$\mathcal{R}(\mathrm{X}) = \bigcap_{a \notin \mathrm{X}} \mathcal{R}(\mathrm{X}^{\cdot}.a),$$

$\mathrm{X}^{\cdot}.a$ *étant l'ensemble des* $\alpha \in \mathcal{E}$ *tels que* $\alpha a \in \mathrm{X}$.

Proposition 1.2. — *Si* $\mathrm{T} \neq \mathrm{U}$ *est un sous-module* tertiaire, *il a les propriétés* :

(*a*) $\mathcal{R}(\mathrm{T}) = \sum_{y \notin \mathrm{T}} [\mathrm{T}^{\cdot}.(y)]$, $\mathrm{T}^{\cdot}.(y)$ *étant l'ensemble des* $\alpha \in \mathcal{E}$ *tels que* $\alpha\mathcal{E}^{\star}y \subseteq \mathrm{T}$;

(*b*) $\mathcal{R}(\mathrm{T})$ *est idéal* premier *dès qu'il est résiduel à gauche propre de* T.

2. La condition d'existence suivante est introduite :

Condition (E). — On dit que U vérifie la condition (E) si, pour *tout* sous-module X de U : $y \notin \mathrm{X} \Rightarrow \exists\, y' \in (y)$ tel que $y' \notin \mathrm{X}$ et $\mathrm{X}^{\cdot}.(y')$ est résiduel *essentiel* de X par rapport à (y').

[sur la notion de résiduel essentiel, *voir* ([2])].

Cette condition (E) est notamment vérifiée par U lorsque *l'une* des conditions suivantes est réalisée :

a. L'anneau $\mathcal{S}$ est artinien (ou noetherien) à gauche.

b. Pour tout sous-module X de U, l'ensemble des résiduels à gauche élémentaires de X [c'est-à-dire de la forme $X^{\cdot}.(y)$] vérifie la condition maximale.

c. U est un module semi-simple.

d. L'anneau $\mathcal{S}$ vérifie (E) pour sa structure de $\mathcal{S}$-module à gauche.

Il existe des modules U vérifiant (E) et ne vérifiant pas les conditions de chaîne (D) de [1], c'est-à-dire ayant certains sous-modules X de U avec une chaîne ascendante stricte infinie (et une chaîne descendante stricte infinie) de résiduels à gauche de X.

Il existe, par contre, des anneaux commutatifs et unitaires qui ne vérifient pas (E).

De nombreuses propriétés données par L. Lesieur et R. Croisot dans [1], [2], [3], [4], [5], sous les conditions de chaîne (D), ont pu être ainsi étendues aux modules U vérifiant la seule condition (E). Citons notamment.

Proposition 2.1. — *Le radical tertiaire* $\mathcal{R}$ (X) *d'un sous-module* $X \neq U$ *est l'intersection des résiduels essentiels de* X (*pas nécessairement en nombre fini*). $\mathcal{R}$(X) *est un résiduel à gauche propre de* X; *et si* X *est tertiaire, l'idéal* $\mathcal{R}$ (X) *est premier.*

Théorème 2.1. — *Le sous-module* X (*distinct de* U) *est* $\mathcal{R}$-tertiaire (*tertiaire et de radical tertiaire* $\mathcal{R}$) *si, et seulement si, il possède un et* un seul résiduel essentiel (*qui est* $\mathcal{R}$).

Théorème 2.2. — *Tout sous-module* $\mathcal{T}$-unirésidué (*c'est-à-dire possèdant un résiduel à gauche propre premier unique et égal à* $\mathcal{T}$) *est* $\mathcal{T}$-tertiaire.

3. Un essai de comparaison des notions de sous-module tertiaire et de sous-module unirésidué, est entrepris en tenant compte des faits suivants : tous les exemples de modules ou d'anneaux construits pour tenter de séparer les deux notions de sous-module tertiaire et de sous-module unirésidué, ont été, jusqu'à présent, inopérants, mais l'équivalence de ces deux notions n'a pu être démontrée dans le cas général. Elle a seulement été établie (et même renforcée) dans le cas des modules sur un anneau artinien, par les théorèmes 3 et 4 de [6], et nous avons pu également la démontrer dans les deux autres cas suivants :

Théorème 3.1. — *Dans un anneau* noethérien à gauche $\mathcal{S}$ *en lequel tous les idéaux à gauche sont* bilatères, *les notions d'idéal à gauche propre* (*bilatère*) $\mathcal{T}$-tertiaire *à droite* (*en tant qu'idéal à gauche*) *et d'idéal à gauche* $\mathcal{T}$-unirésidué *coïncident.*

Théorème 3.2. — *Soit* $\mathcal{S}$ *un anneau* noethérien à droite; *un idéal* bilatère *propre* $\mathcal{A}$ *de* $\mathcal{S}$ *est* $\mathcal{T}$-unirésidué *si, et seulement si, il est* $\mathcal{T}$-tertiaire *à droite* (*en tant qu'idéal à gauche*).

Le théorème de transfert suivant permet enfin de ramener le problème au cas d'un anneau tout au moins dans des conditions assez usuelles) :

Théorème 3.3. — U *est un* $\mathcal{S}$*-module à gauche* vérifiant (E) *et la condition minimale* (*m*) *pour les résiduels à gauche de ses sous-modules.*

Si, dans l'anneau $\mathcal{S}$, *tout idéal à gauche* (*propre*) *tertiaire est unirésidué, dans le module* U *les notions de sous-module* ($\neq$ U) *tertiaire et de sous-module unirésidué coïncident.*

Les démonstrations des théorèmes et propositions, et l'étude des exemples, seront exposées en détail ailleurs.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) L. Lesieur et R. Croisot, *Colloque d'Algèbre supérieure*, Bruxelles, 1956, p. 79-121; Louvain, Centerick, 1957 (Centre belge de Recherches mathématiques).

(2) L. Lesieur et R. Croisot, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 357.

(3) L. Lesieur et R. Croisot, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 517.

(4) L. Lesieur et R. Croisot, *Math. Ann.*, 134, 1958, p. 458-476.

(5) L. Lesieur et R. Croisot, *Acad. Royale Belg.*, 44, 1958, p. 75-93.

(6) J. Fort, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1748.

ALGÈBRE. — *Sur une méthode de localisation des zéros d'un polynome.* Note (*) de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Soit le polynome de degré n,

$$f(z) = z^n + a_1 z^{n-1} + \ldots + a_{n-1} z + a_n.$$

En considérant la matrice carrée d'ordre n qu'on peut lui associer et dont les valeurs caractéristiques sont les zéros de $f(z)$, la méthode de Gerchgorin indique que les zéros envisagés se situent dans le domaine (D) réunion des circonférences d'équation

$$(\mathrm{D}) \quad \begin{cases} |z| \leqq 1, \\ |z + a_1| \leqq \sum_{k=2}^{n} |a_k|. \end{cases}$$

Nous nous proposons d'indiquer un procédé permettant de définir, de façon simple, $(n-1)$ domaines (D_k) où se trouvent les zéros de $f(z)$. L'intersection des domaines (D) et (D_k) définit la région du plan où se situent, en définitive, les zéros considérés.

On peut écrire

$$f(z) = z^{n-1}(z + a_1) + a_2 z^{n-2} + \ldots + a_{n-1} z + a_n.$$

En appliquant la méthode de Gerchgorin au polynome de degré $(n-1)$:

$$z^{n-1} + \frac{a_2}{z + a_1} z^{n-2} + \ldots + \frac{a_n}{z + a_1},$$

il apparaît que les zéros de $f(z)$ se situent dans le domaine (D_1) réunion des régions définies par les inégalités :

$$(\mathrm{D}_1) \quad \begin{cases} |z| \leqq 1, \\ |z(z + a_1) + a_2| \leqq \sum_{k=3}^{n} |a_k|. \end{cases}$$

En écrivant

$$f(z) = z^n + z^{n-2}(a_1 z + a_2) + a_3 z^{n-3} + \ldots + a_n,$$

le même procédé permet d'établir que les zéros de $f(z)$ se trouvent dans le domaine (D_2) défini par les inégalités

$$(\mathrm{D}_2) \quad \begin{cases} |z| \leqq 1, \\ |z| - |a_1 z + a_2| \leqq \sum_{k=3}^{n} |a_k|. \end{cases}$$

En posant

$$f(z) = z^n + a_1 z^{n-1} + z^{n-3}(a_2 z + a_3) + a_4 z^{n-4} + \ldots + a_n,$$

il apparaît que les zéros de $f(z)$ se situent dans le domaine (D_3) défini par les relations

$$(D_3)\qquad \begin{cases} |z| \leq 1, \\ |z+a_1| - |a_2 z + a_3| \leq \sum_{k=4}^{n} |a_k|. \end{cases}$$

D'une façon générale, en écrivant

$$f(z) = z^n + \ldots + a_{k-2} z^{n-k+2} + z^{n-k}(a_{k-1} z + a_k) + \ldots + a_n,$$

on voit que le domaine (D_k) est formé par la réunion des régions

$$(D_k)\qquad \begin{cases} |z| \leq 1, \\ |z+a_1| - |a_{k-1} z + a_k| \leq \sum_{\substack{j=2 \\ \neq 1,\, k-1,\, k}}^{n} |a_j|. \end{cases}$$

(*) Séance du 5 mars 1962.

TOPOLOGIE GÉNÉRALE. — *Sur les* E-*structures.*

Note (*) de M. **Michel Hacque**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

Introduction d'un type général de structures sur un ensemble E qui englobe en particulier les structures pré-topologiques, topologiques, uniformes et de proximité.

1. Étant donné un ensemble E, soit $\mathcal{H}$ l'ensemble des parties de $\mathfrak{P}(E)$ non vides, héréditaires à droite. Soit ρ_0 l'application de $\mathfrak{P}(E)$ dans $\mathcal{H}$ définie par

$$\rho_0(X) = \{Y; Y \in \mathfrak{P}(E), X \subset Y\}.$$

Définition 1. *Une* E-*application est une application* ρ *de* $\mathfrak{P}(E)$ *dans* $\mathcal{H}$ *vérifiant les axiomes suivants :*

(E_1) $\rho(\emptyset) = \mathfrak{P}(E)$;

(E_2) $\rho(X) \subset \rho_0(X)$ *pour tout* $X \in \mathfrak{P}(E)$;

(E_3) $X \subset Y$ *implique* $\rho(X) \supset \rho(Y)$.

Définition 2. — *Le composé de deux* E-*applications* ρ_1 *et* ρ_2 *est la* E-*application* ρ *notée* $\rho_1 \circ \rho_2$, *caractérisée par la condition* $\rho(X) = \bigcup_{Y \in \rho_2(X)} \rho_1(Y)$.

Proposition 1. — *L'ensemble* $\mathcal{E}$ *des* E-*applications est un demi-groupe réticulé complet entier avec zéro.*

Définition 3. — *Un système* σ *étant une partie de* $\mathfrak{P}(E)$ *à laquelle appartiennent* $\emptyset$ *et* E, *la* E-*application* ρ *engendrée par un système* σ *est caractérisée par la condition : pour tout* $X \in \mathfrak{P}(E)$, $\rho(X)$ *est le saturé à droite de* $\rho_0(X) \cap \sigma$.

Proposition 2. — *Pour toute* E-*application* ρ, *l'ensemble des solutions dans* $\mathfrak{P}(E)$ *de l'équation* $\rho(X) = \rho_0(X)$ *détermine un système* σ_1 *qui engendre une* E-*application* ρ_1 *vérifiant* $\rho_1 \subset \rho$. *Pour que la* E-*application* ρ *soit engendrée par un système* σ, *il faut et il suffit qu'elle vérifie* $\rho_1 = \rho$.

Proposition 3. — *Toute* E-*application engendrée par un système est idempotente.* Si $\mathcal{E}_1$ *est l'ensemble des* E-*applications telles que pour tout* $X \in \mathfrak{P}(E)$, *tout* $Y \in \rho(X)$ *contienne un élément minimal dans l'ensemble* $\rho(X)$, *toute* E-*application idempotente de l'ensemble* $\mathcal{E}_1$ *est engendrée par un système. Si* E *est fini* $\mathcal{E}_1 = \mathcal{E}$, *mais si* E *est infini, il existe une* E-*application idempotente qui n'est pas engendrée par un système.*

2. Définition 4. — *Une* E-*application* ρ *détermine sur* E *une structure simple appelée aussi* ρ-*structure ou structure d'ordre* ρ.

Définition 5. — *Soit* E *un ensemble muni d'une* ρ-*structure :*

a. L'élément $\rho(X)$ *de* $\mathcal{H}$ *constitue l'ensemble des* ρ-*voisinages de* X. *Si* Y *est un* ρ-*voisinage de* X, X *est* ρ-*intérieur à* Y.

b. Tout Y *dont le complémentaire est un* ρ-*voisinage de* X *est* ρ-*éloigné de* X. *Si* Y *est* ρ-*éloigné de* X, X *est* ρ-*extérieur à* Y.

c. Tout Y *qui n'est pas* ρ-*éloigné de* X *est* ρ-*proche de* X. *Si* Y *est* ρ-*proche de* X, X *est* ρ-*adhérent à* Y.

d. Un filtre Φ *sur* E ρ-*converge vers* X *si* $\rho(X) \subset \Phi$. *L'élément* X *est alors une* ρ-*limite du filtre* Φ.

Il est possible de définir les notions d'adhérence, d'intérieur et d'extérieur d'ordre ρ qui déterminent des applications α, β, γ de $\mathfrak{T}(E)$ dans $\mathfrak{T}(E)$ dites de ρ-adhérence, de ρ-ouverture et de ρ-éloignement. Il est facile d'étudier leurs propriétés intrinsèques et mutuelles, ainsi que leurs propriétés particulières en rapport avec les propriétés spéciales des E-applications définies ci-dessous.

Définition 6. — *Une* E-*application* ρ *et la* ρ-*structure qu'elle détermine sont* $\cap$-*semi-parfaites* [*resp.* $\cap$-*parfaites*] *si pour tout* $X \in \mathfrak{T}(E)$ *l'ensemble* $\rho(X)$ *est fermé par rapport aux intersections finies* [*resp. quelconques*].

Définition 7. — *Une* E-*application* ρ *et la* ρ-*structure qu'elle détermine sont* $\cup$-*semi-parfaites* [*resp.* $\cup$-*parfaites, ou ponctuelles*] *si toute famille finie* [*resp. quelconque*] $(X_i)_{i\in I}$ *d'éléments de* $\mathfrak{T}(E)$ *vérifie :*

$$\rho\Big[\bigcup_{i\in I} X_i\Big] = \bigcap_{i\in I} \rho(X_i).$$

Proposition 4. — *Il y a identité des structures simples, ponctuelles,* $\cap$-*semi-parfaites et des structures de pré-adhérence ou pré-topologiques sur* E (1).

Proposition 5. — *Il y a identité des structures simples, ponctuelles,* $\cap$-*semi-parfaites, idempotentes et des structures topologiques sur* E.

3. L'équivalence des conditions $\complement Y \notin \rho(X)$ et $Y \delta X$ établit une bijection entre l'ensemble des E-applications ρ et l'ensemble des relations binaires δ sur $\mathfrak{T}(E)$ vérifiant un système d'axiomes simples et appelées des E-relations. Il est facile de traduire les propriétés d'une E-application ρ à l'aide de la relation δ dite de proximité et de sa négation $\bar{\delta}$ dite d'éloignement, d'ordre ρ. Une E-application ρ est dite symétrique si la relation δ est symétrique. Pour qu'une telle E-application soit idempotente, il faut et il suffit que deux éléments éloignés admettent des ρ-voisinages disjoints.

Proposition 6. — *Il y a identité des structures simples, semi-parfaites, symétriques, idempotentes et des structures de proximité au sens de* Yu. M. Smirnov (2).

4. Définition 8. — *Une structure générale* (S) *sur* E *ou une* E-*structure est déterminée par une famille* $S = \{\rho_i\}_{i\in I}$ *de* E-*applications vérifiant l'axiome :*

(S_1) *Pour tout couple d'éléments* ρ_1 *et* ρ_2 *de* S, *il existe un élément* ρ_3 *de* S *vérifiant* $\rho_1 \subset \rho_3$ *et* $\rho_2 \subset \rho_3$.

Une E-*structure* (S) *est pré-idempotente si elle vérifie l'axiome.*

(S_2) *Pour tout élément* ρ_1 *de* S, *il existe un élément* ρ_2 *de* S *vérifiant* $\rho_1 \subset \rho_2^2$.

Une E-structure (S) est d'un type (T) [semi-parfait, parfait, symétrique, etc.] si toutes les E-applications de la famille S sont du même type (T).

Toute E-application ρ_i de la famille S détermine une structure simple d'ordre ρ_i à laquelle sont associées les notions fondamentales d'ordre ρ_i.

La relation d'ordre sur $\mathcal{E}$ détermine une relation de pré-ordre sur l'ensemble des familles de E-applications et une équivalence canonique telles que l'ordre quotient associé ordonne les E-structures.

Proposition 7. — *Il y a identité des* E-*structures parfaites, pré-idempotentes et des structures quasi uniformes sur* E.

Il y a identité des E-*structures parfaites, symétriques, pré-idempotentes et des structures uniformes sur* E.

5. Étant donnée une E-structure (S), la E-structure (S′) de type (T) engendrée par (S) est, si elle existe, la moins fine des E-structures de type (T) plus fines que (S).

Proposition 8. — *La structure simple engendrée par une structure uniforme* (S) *déterminée par* $S = \{\rho_i\}_{\iota \in I}$ *est une structure de proximité* (S_p) *déterminée par la* E-*application* $p = \bigcup_{\iota \in I} \rho_i$.

La structure simple ponctuelle engendrée par une structure de proximité (S_p) *est une topologie* (S_t) *déterminée par la* E-*application t caractérisée par la condition* $t(X) = \bigcap_{x \in X} p(x)$.

Si la topologie (S_t) *est engendrée par la structure de proximité* (S_p) *engendrée par la structure uniforme* (S), *la topologie* (S_t) *est engendrée par la structure uniforme* (S).

Définition 9. — *Une* E-*structure est séparée si deux points distincts de* E *admettent des voisinages d'un même ordre disjoints.*

Proposition 9. — *Pour qu'une structure de proximité soit séparée, il faut et il suffit que deux points distincts soient éloignés.*

Les structures uniforme (S), *de proximité* (S_p), *topologique* (S_t) *associées sont simultanément séparées ou non séparées.*

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) G. Choquet, *Ann. Univ. Grenoble*, 23, 1947 et 1948, p. 57-112.

(2) Yu M. Smirnov, *Mat. Sbornik*, nouv. série, 31, n° 73, 1952, p. 543-574 (en russe).

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Ensembles et cônes convexes faiblement complets* (1). Note (*) de M. GUSTAVE CHOQUET, transmise par M. Arnaud Denjoy.

On définit les convexes faiblement complets et, grâce à un plongement dans un R^I_+, on met en évidence plusieurs de leurs propriétés, analogues à celles des convexes compacts.

On dira que la topologie d'un espace vectoriel topologique (e. v. t.) E (sur R) est *faible* si elle est séparée et identique à la topologie affaiblie de E. Cette propriété se conserve par produit, sous-espace, quotient par sous-espace fermé, complétion. On sait que tout E faible complet est isomorphe à un produit R^I et que dans un tel espace, tout sous-espace fermé a un supplémentaire topologique.

On dira qu'une partie X d'un e. v. t. E est *faiblement complète* si la topologie affaiblie de E est séparée, et si X est complet pour la structure uniforme associée (autrement dit si X est fermé dans le complété faible de E).

PROPOSITION 1. — *Pour tout convexe complet* X *d'un e. v. t. faible* E, *il existe une isomorphie* φ *de* E *dans un produit* $R^I \times R^J$ *telle qu'un translaté convenable de* $\varphi(X)$ *s'écrive* $R^I \times Y$, *où* Y *est un convexe fermé de* R^J_+.

Lorsque X *est métrisable,* I *est au plus dénombrable; lorsque* X *est localement compact,* I *est fini.*

Cet énoncé ramène l'étude des convexes faiblement complets à l'étude de ceux qui sont *saillants*, c'est-à-dire ne contiennent aucune droite; on désignera par $\mathfrak{S}$ la classe de ces derniers.

Nous venons de voir que tout $Y \in \mathfrak{S}$ est plongeable dans un R^I_+. La classe $\mathfrak{S}$ est stable par limite projective.

Les cônes de $\mathfrak{S}$ sont identifiables aux cônes C ainsi définis : Soit A un espace vectoriel sur R, A^* son dual algébrique muni de la topologie faible $\sigma(A^*, A)$, B une partie de A qui engendre A; C est le cône convexe de A^* constitué par les formes linéaires sur A, qui sont ≥ 0 sur B.

CAS PARTICULIER. — *Tout* $X \in \mathfrak{S}$ *dont la structure uniforme est métrisable est isomorphe à un convexe fermé de* R^N_+.

De la proposition 1 découlent de nombreuses propriétés de $\mathfrak{S}$:

COROLLAIRE 1. — *Soit* X *un convexe faiblement complet d'un e. v. t.* E.

(X *est saillant*) $\Leftrightarrow$ (*Toute forme affine continue sur* E *est différence de deux formes affines continues qui sont* ≥ 0 *sur* X).

COROLLAIRE 2. — *Pour tout* $X \in \mathfrak{S}$ (*où* $X \subset E$) *et tout* $a \in E$, $X \cap (a - X)$ *est compact.*

Autrement dit, tout X symétrique de $\mathfrak{S}$ est compact.

Plus généralement :

Corollaire 3. — *Soit* $X \in \mathcal{S}$, *et soient* (x_i) *et* (y_i) $(i \in I)$ *deux familles de points de* X. *Si* $(x_i + y_i)$ *converge suivant un ultrafiltre sur* I, *il en est de même de* (x_i) *et* (y_i).

Notons que cette propriété ne caractérise pas la classe $\mathcal{S}$; par exemple, pour tout $p \geqq 1$, le cône convexe l^p_+ muni de la topologie forte usuelle la possède. Cette propriété se conserve par limite projective.

Corollaire 4. — *Pour tous fermés* X, Y *d'un* $Z \in \mathcal{S}$, $(X + Y)$ *est fermé.*

Cône asymptote d'un convexe fermé. — Soit X un convexe fermé d'un e. v. t. E; pour tout $a \in X$, $\bigcap_{\lambda > 0} \lambda(X - a)$ est un cône convexe fermé $c(X)$ qui ne dépend pas de a; c'est le *cône asymptote* de X. Il est identique à l'ensemble des valeurs d'adhérence de λx $(\lambda > 0, x \in X)$ lorsque $\lambda \to 0$.

Dire que $c(X) = \{0\}$ équivaut à dire que X ne contient aucune demi-droite; si, de plus, X est alors localement compact, X est compact.

Il existe des convexes métrisables $X \in \mathcal{S}$, non compacts et tels que $c(X) = \{0\}$; certains d'entre eux n'ont aucun hyperplan d'appui.

Il existe également des X non compacts $\in \mathcal{S}$ tels que, pour tout $a \neq 0$ $(a \in E)$, il existe $k > 0$ tel que $(X + ka) \cap X = \emptyset$ [ce qui entraîne $c(X) = \{0\}$]; c'est le cas de l'ensemble des fonctions f absolument monotones sur R, telles que $f(0) = 1$.

Si X et Y sont tels que $X \cap Y \neq \emptyset$, on a $c(X \cap Y) = c(X) \cap c(Y)$; en particulier, si X est localement compact et si $Y = \{x : f(x) \leqq \lambda\}$, où la forme linéaire continue f est > 0 sur $c(X)$ épointé, le convexe $X \cap Y$ est compact; il en résulte en particulier que tout convexe localement compact et fermé d'un E loc. convexe séparé est faiblement complet.

Par contre, même si X et $Y \in \mathcal{S}$, on ne peut rien dire sur le cône asymptote de $\overline{X + Y}$ ou de l'enveloppe convexe fermée de $X \cup Y$ à partir de la seule connaissance de $c(X)$ et $c(Y)$. Par exemple, dans un E faible complet, prenons X non compact $\in \mathcal{S}$, avec $c(X) = \{0\}$; alors $\overline{(X - X)}$ ainsi que l'enveloppe convexe fermée de X et $(-X)$ sont symétriques et non compacts, donc d'après le corollaire 2, leur cône asymptote contient des droites.

Corollaire 5. — *Si* X, $Y \in \mathcal{S}$ *et* $X + Y \in \mathcal{S}$, *on a* $c(X + Y) = c(X) + c(Y)$.

Corollaire 6. — *Soit* $X_i \subset Y$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$ *avec* X_i *et* $Y \in \mathcal{S}$. *Soit* A *l'enveloppe convexe des* X_i. *Alors* $\overline{A} = A + \sum c(X_i) =$ *enveloppe convexe des* $(X_i + c(X_j))$; *et* $c(\overline{A}) = \sum c(X_i)$.

Corollaire 7. — *Tout point extrémal d'un* $X \in \mathcal{S}$ *est extrémal fort (c'est-à-dire a une base de voisinages de la forme* $f < 0$, *où* f *est une forme affine continue).*

C'est une conséquence facile du corollaire 6.

On a un énoncé analogue pour les génératrices extrémales des cônes $X \in \mathcal{S}$.

Lemme 1. — *a. Soit* E *un e. v. t.,* A *un convexe fermé de* E *ne contenant pas* O *et* B *le cône engendré par* A.

Alors $\overline{B} = B \cup c(A)$, *et lorsque* $A \in \mathcal{S}$, *on a* $\overline{B} \in \mathcal{S}$.

b. En particulier si la variété affine fermée engendrée par A *ne contient pas* O, B *et* $c(A)$ *constituent une partition de* $\overline{B}$.

Corollaire 8. — *Plaçons-nous dans le deuxième cas du lemme 1. Soit* $\mathcal{E}$ *l'ensemble des points extrémaux de* A, *et* A' *l'enveloppe convexe fermée de* $\mathcal{E}$. *Alors*

$$[A = \overline{A' + c(A)}] \iff [\overline{B} \textit{ est le cône convexe fermé engendré par } \mathcal{E} \textit{ et } c(A)].$$

En particulier, si $A \in \mathcal{S}$ et si $\overline{B}$ est l'enveloppe convexe fermée de ses génératrices extrémales, on a $A = A' + c(A)$ d'après le corollaire 4.

Corollaire 9. — *Si* A *est un convexe fermé de* E *ne contenant pas* O *et tel que* $c(A) = 0$, *le cône engendré par* A *est fermé.*

Changement de topologie faible. — Soit E faible et soit $X \in \mathcal{S}$ tel que $X \subset E$ et X engendre E; désignons par $\mathcal{C}_0$ la topologie de E.

Disons qu'une topologie faible $\mathcal{C}$ sur E est *compatible* avec X si les structures uniformes sur X induites par $\mathcal{C}_0$ et $\mathcal{C}$ sont identiques. Parmi ces topologies $\mathcal{C}$, la plus fine est la topologie la moins fine rendant continues toutes les formes linéaires sur E dont la restriction à X est continue.

Proposition 2. — *Dire qu'une topologie* $\mathcal{C}$ *moins fine que* $\mathcal{C}_0$ *est compatible avec* X *équivaut à dire que les formes affines continues pour* $\mathcal{C}$ *et* ≥ 0 *sur* X *séparent* X, *et que toute forme affine continue pour* $\mathcal{C}_0$ *et* ≥ 0 *sur* X *est majorée sur* X *par une forme affine continue pour* $\mathcal{C}$.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) Certains résultats figurent déjà, sous une forme moins générale dans G. Choquet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2495.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les opérateurs linéaires appliquant l'un sur l'autre deux espaces de fonctions analytiques de plusieurs variables.* Note (*) de M. **Henri Mascart**, présentée par M. Paul Montel.

On étudie les conditions pour qu'un tel opérateur ne porte que sur une des variables ou pour qu'il soit permutable avec des dérivations.

On se propose d'étudier l'espace des applications linéaires $\mathcal{L}(E, E')$, où E et E' sont des espaces vectoriels sur le corps des complexes de fonctions analytiques de plusieurs variables; on suppose, sans diminuer la généralité des résultats obtenus, que les variables sont au nombre de deux pour les fonctions de E ou de E' et que celles-ci sont holomorphes à l'origine. De plus, si $f(x, y) \in E$, E contient aussi les sommes partielles s_n du développement en série entière de f autour de l'origine; s_n désigne, par exemple, la somme de tous les termes dont le degré par rapport à l'ensemble des variables n'excède pas n.

1. *Étude générale.* — Si pour tout $L \in \mathcal{L}(E, E')$ et pour toute $f \in E$ on a

$$\lim_{n \to \infty} L(s_n) = L(f) \tag{1}$$

en chaque point d'un voisinage de l'origine, on utilise la méthode déjà employée pour les fonctions d'une variable ([1]). On peut représenter tout élément L de $\mathcal{L}(E, E')$ par une « matrice » infinie $(l_{p,p'}^{q,q'})$ et lui associer la série multiple de terme général $l_{p,p'}^{q,q'}(p!/q!)(p'!/q'!)\,x^p x'^{q'} y^{p'} y'^{q'}$. Si celle-ci converge dans $|x| < 1/r$, $|x'| < r'$, $|y| < 1/s$, $|y'| < s'$, nous dirons que L est soumis à la condition $\mathcal{C}(r, r'; s, s')$.

Alors, si E est l'espace des fonctions holomorphes dans $D(|x| \leq r$ et $|y| \leq s)$, E' est celui des fonctions holomorphes dans $D'(|x| < r'$ et $|y| < s')$; si $f \in E$, $L(f)$ se met sous une forme intégrale simple; l'opérateur L est rendu continu, si E (resp. E') est muni de la topologie de la convergence uniforme dans un polydisque auquel D est strictement intérieur (resp. dans tout polydisque intérieur à D').

2. *Cas particulier important.* — C'est celui où un élément quelconque de la « matrice » définissant L se met sous la forme $l_{p,p'}^{q,q'} = m_p^q n_{p'}^{q'}$, produit de deux quantités ne dépendant l'une que de p et q, l'autre de p' et q'. On prend la transformée de $f(x, y)$, considérée comme fonction de la seule variable x, par l'opérateur M défini par la matrice infinie (m_p^q); celui-ci est soumis à la condition $\mathcal{C}(r, r')$ au sens donné à cette expression dans une Note précédente; si f est holomorphe dans D, $M(f)$ est holomorphe dans $|x| < r'$ et $|y| \leq s$. $L(f)$ est la transformée de cette fonction intermédiaire, considérée comme fonction de y seul, par l'opérateur N défini par la matrice infinie $(n_{p'}^{q'})$; cet opérateur est soumis à la condition $\mathcal{C}(s, s')$; $L(f)$ est holomorphe dans D'.

La convergence absolue des séries multiples utilisées montre que les deux opérateurs peuvent être permutés et que pour $f \in E$, $L = MN = NM$.

Nous dirons qu'*un opérateur tel que* M (resp. N) *ne porte que sur la variable* x (resp. y). Il est souvent utile de préciser en indice cette variable et l'on notera ces opérateurs M_x et N_y.

On peut donc énoncer les résultats suivants :

a. Pour qu'un opérateur L soumis à la condition $\mathcal{C}(r, r'; s, s')$ ne porte que sur la variable x, il faut et il suffit que l'élément $l_{p,p'}^{q,q'}$ de la « matrice » qui le définit soit nul si $p' \neq q'$ et indépendant de p' si $p' = q'$.

L est alors soumis à la condition $\mathcal{C}(r, r'; s, s)$, quel que soit s.

b. Pour qu'un opérateur L soumis à la condition $\mathcal{C}(r, r'; s, s')$ soit le produit de deux opérateurs ne portant le premier que sur x, le second sur y, il faut et il suffit qu'on ait $l_{p,p'}^{q,q'} = m_p^q n_{p'}^{q'}$ et que les matrices infinies (m_p^q) et $(n_{p'}^{q'})$ définissent des opérateurs soumis respectivement aux conditions $\mathcal{C}(r, r')$ et $\mathcal{C}(s, s')$. Le produit de ces deux opérateurs est permutable.

Les opérateurs ne portant que sur la variable x sont aussi caractérisés par le

Théorème. — *Pour qu'un opérateur soumis à la condition* $\mathcal{C}(r, r'; s, s')$ *ne porte que sur* x, *il faut et il suffit qu'il permute avec tout opérateur ne portant que sur* y *et soumis à la condition* $\mathcal{C}(\sigma, \sigma')$ *avec* $\sigma < s'$ *et* $s < \sigma'$.

Dans cet énoncé le couple (σ, σ') est donné. Mais, si cette condition est satisfaite, elle l'est aussi pour tout couple vérifiant les inégalités indiquées, le couple (s, s') avec $s' \leq s$ étant par ailleurs arbitraire.

Un travail antérieur ([2]) a utilisé ce résultat dans un cas très particulier.

3. *Opérateurs permutables avec des dérivations partielles.* — Les résultats généraux de 1 peuvent le plus souvent être améliorés. En effet, dans le cas d'un espace de fonctions d'une seule variable z, un opérateur soumis à la condition $\mathcal{C}(r, r')$ applique l'espace des fonctions holomorphes dans $|z| \leq r$ dans celui des fonctions holomorphes dans $|z| < r'$. Mais, si l'on suppose de plus r et r' finis et non nuls, r variable, r' non décroissant quand r augmente, l'opérateur applique l'espace des fonctions holomorphes dans $|z| < r$ dans celui des fonctions holomorphes dans $|z| < r'$. Aussi, moyennant des hypothèses analogues, un opérateur L soumis à la condition $\mathcal{C}(r, r'; s, s')$ applique l'espace E_1 des fonctions holomorphes dans $D_1(|x| < r$ et $|y| < s)$ dans E'.

Il en est ainsi pour les opérateurs qui permutent avec les dérivations partielles D_x et D_y par rapport à x et à y, ou avec l'une d'entre elles seulement.

Si l'opérateur L vérifie (1) en chaque point d'un voisinage de l'origine, permute avec D_x et applique E_1 dans E', il est la somme d'une série de terme général $A_n(D_x)^n$; les opérateurs A_n ne portent que sur y,

appliquent E_1 dans E' et sont tels que la série de terme général $A_n^*[1/(v-y)]\,(n!/z^n)$ converge dans $|z|>r-r'$ pour $|y|<s'$ et $|v|\geqq s$.

On désigne par A_n^* l'opérateur qui se déduit de A_n en remplaçant par leurs modules les éléments de la matrice infinie définissant A_n.

Si l'on désigne par T l'opérateur qui « échange » les variables, c'est-à-dire qui vérifie $T[f(x, y)] = f(y, x)$, les opérateurs LT et TL « échangent » les dérivations par rapport à x et à y; plus précisément on a $D_x(LT) = (LT)\,D_y$ et $D_y(TL) = (TL)\,D_x$. La réciproque est immédiate, car T est son propre inverse.

Théorème. — *Un opérateur* L, *qui vérifie* (1) *en chaque point d'un voisinage de l'origine et permute avec les dérivations partielles est la somme d'une série de terme général* $l_{p,q}(D_x)^p(D_y)^q$; *pour que* $L\in\mathcal{L}(E_1, E')$ *avec* $r'<r$ *et* $s'<s$, *il faut et il suffit que la série de terme général* $l_{p,q}\,p!\,q!\,x^p y^q$ *soit holomorphe dans* $|x|\leqq r-r'$ et $|y|\leqq s-s'$.

4. *Produit de convolution.* — Jusqu'ici les variables étaient les mêmes pour les fonctions des deux espaces E et E′ (ou E_1 et E′). Cette convention présente parfois des inconvénients. Ainsi il est préférable de dire que l'image d'une fonction de x et y par un opérateur M_x ne portant que sur x est une fonction de z et y. Si un opérateur N_y ne portant que sur y transforme une fonction de y en une fonction de la même variable z, sans modifier la ou les autres variables, l'image d'une fonction de x et y par le produit N_yM_x, si elle existe, est une fonction de z seul.

Supposons M_x et N_y soumis respectivement aux conditions $\mathcal{C}(r, r')$ et $\mathcal{C}(s, s')$; $N_yM_x[f(x+y)]$ est l'image d'une fonction $f(u)$ holomorphe dans $|u|\leqq r+s$ par un opérateur, qui sera appelé *produit de convolution des opérateurs* M *et* N et sera noté $N\star M$; dans $|z|<r'+s'$ on a $(N\star M)[f(u)] = (N_yM_x)[f(x+y)]$. La commutativité du produit N_yM_x et les rôles symétriques joués par les variables x et y entraînent la commutativité du produit de convolution : $M\star N = N\star M$. De plus on montre aisément que pour des espaces simples d'opérateurs munis de topologies naturelles l'application bilinéaire $(M, N)\to M\star N$ est continue.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) H. Mascart, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 501.

(2) H. Mascart, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2731.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Extension aux éléments aléatoires à valeurs dans les espaces de Banach* C [o, 1] *et* C_0 [o, 1] *du critère de convergence presque sûre de A. N. Kolmogoroff.* Note (*) de M. **Jean Delporte**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Dans une Note précédente (1), nous avons montré que $x_1, x_2, \ldots, x_n, \ldots$ désignant une suite d'e. a. i. (2), d'e. m. nulle, à valeurs dans (m) ou *dans un de ses sous-espaces fermés*, S_n désignant la somme $x_1 + x_2 + \ldots + x_n$:

$$(1) \qquad E\,\| S_{n+k} - S_n \|^r \to 0 \; (r \geqq 1) \quad \Rightarrow \quad \sum_1^\infty x_n \text{ converge fortement p. s.}$$

Nous nous proposons d'étendre cette conclusion aux suites d'e. a. i., d'e. m. nulle, à valeurs dans C_0 [o, 1] ou C [o, 1] en montrant qu'il est possible d'établir un isomorphisme isométrique entre C_0 [o, 1] ou C [o, 1] et un sous-espace fermé de (m), ce qui assurera la conclusion.

1. Il est bien connu (3) que toute fonction $x(t)$, continue sur [o, 1], nulle en o et 1, est la somme d'une série uniformément convergente $\sum_1^\infty \eta_n e_n(t)$, les fonctions triangulaires $e_n(t)$ constituant une base de Schauder de C_0 [o, 1] :

$$e_n(t) = 0 \quad (t \notin J_n); \qquad e_n(t) = 2^{q_n}\left\{ t - \frac{p_n}{2^{q_n-1}} \right\} \quad (t \in J_{2n}),$$
$$e_n(t) = 2^{q_n}\left\{ \frac{p_n+1}{2^{q_n-1}} - t \right\} (t \in J_{2n+1}).$$

Nos notations sont celles de (4)

$$n = 2^{q_n-1} + p_n, \qquad \text{où} \quad 0 \leqq p_n < 2^{q_n-1},$$
$$J_n = \left\{ t;\ \frac{p_n}{2^{q_n-1}} \leqq t < \frac{p_n+1}{2^{q_n-1}} \right\},$$
$$t_n = \frac{2p_n+1}{2^{q_n}} \quad n^{\text{ième}} \text{ point dyadique de } J_1.$$

Les coefficients η_n sont définis par

$$\eta_n = x\left(\frac{2p_n+1}{2^{q_n}}\right) - \frac{1}{2}\left[x\left(\frac{p_n}{2^{q_n-1}}\right) + x\left(\frac{p_n+1}{2^{q_n-1}}\right)\right].$$

La convergence uniforme de $\sum_1^\infty \eta_n e_n(t)$ est facile à établir (4).

Réciproquement (4), pour qu'une suite de valeurs $x(t_1), x(t_2), \ldots, x(t_n), \ldots$ définisse un élément de C_0 [o, 1], il faut et il suffit que

$$(2) \qquad \lim_{q \to +\infty} \left\{ \sup_{0 \leqq p < 2^q} \left| x\left(\frac{p+1}{2^q}\right) - x\left(\frac{p}{2^q}\right) \right| \right\} = 0,$$

cette condition équivalant à la continuité uniforme de $x(t)$ sur $[0, 1]$.

Posant $x_n = \sum_{1}^{n} \eta_k e_k(t)$, $x_n(t)$ est représentée par un contour polygonal P_n dont les sommets ont pour coordonnées : $(t_j, x(t_j))$ $(j = 1, 2, \ldots, n)$.

Il en résulte que $\| x_n \| = \sup_{1 \leq j \leq n} | x(t_j) |$, d'où

$$\| x \| = \sup_{n \geq 1} | x(t_n) |. \tag{3}$$

Toute fonction continue $x(t) \in C_0[0, 1]$ peut donc être mise en correspondance biunivoque avec un élément $Z = (\zeta_n)$ d'un sous-espace fermé Ω_0 de (m) en posant $\zeta_n = x(t_n)$, les ζ_n étant soumis ([5]) à la condition (2).

Cette correspondance est évidemment un isomorphisme et même une isométrie car $\| Z \| = \sup_{n \geq 1} | \zeta_n | = \| x \|$.

2. Si $X(t) \in C[0, 1]$, il lui correspond $x(t) \in C_0[0, 1]$ par

$$X(t) = t X(1) + (1 - t) X(0) + x(t) \tag{4}$$

définissant $x_n(t)$ comme ci-dessus et posant

$$X_n(t) = t X(1) + (1 - t) X(0) + x_n(t),$$

il en résulte que

$$\lim_{n \to \infty} \| X(t) - X_n(t) \| = 0.$$

$X_n(t)$ étant représentée par un contour polygonal Q_n dont les sommets ont pour coordonnées :

$$(0, X(0)), \quad (1, X(1)), \quad (t_1, X(t_1)), \quad \ldots, \quad (t_n, X(t_n));$$

il en découle que :

$$\| X \| = \lim_{n \to \infty} \| X_n \| = \sup \left\{ | X(0) |, | X(1) |, \sup_{n \geq 1} | X(t_n) | \right\}. \tag{5}$$

Comme au paragraphe 1, on peut donc faire correspondre à tout $X(t) \in C[0, 1]$ d'une manière biunivoque un élément $Z = (\zeta_n)$ d'un sous-espace fermé Ω_1 de (m), où $\zeta_0 = X(0)$, $\zeta_1 = X(1)$, $\ldots$, $\zeta_{n+2} = X(t_n)$; les ζ_n étant tels que les quantités $\alpha_n = \zeta_{n+2} - t_n \zeta_1 - (1 - t_n) \zeta_0 = x(t_n)$ vérifient la condition (2).

Il en résulte un isomorphisme isométrique entre $C[0, 1]$ et Ω_1 muni de la norme de (m).

3. Le critère démontré dans la Note précédente ([1]) étant vrai pour tout sous-espace fermé de (m), on peut donc énoncer :

Théorème. — *Si* $X_1(t), X_2(t), \ldots, X_n(t), \ldots$ *désignent une suite de fonctions aléatoires indépendantes, d'e. m. nulle, appartenant à* $C[0, 1]$ (resp. $C_0[0, 1]$) *l'inégalité suivante est vérifiée pour tout* $r \geq 1$:

$$\text{Prob} \left\{ \sup_{1 \leq k \leq n} \| S_k(t) \| \geq c \right\} \leq \frac{E \| S_n(t) \|^r}{C_r}. \tag{6}$$

Donc, si la condition

$$\lim_{\substack{n \to \infty \\ k \to \infty}} \mathrm{E}\,\|S_{n+k}(t) - S_n(t)\|^r = 0 \tag{7}$$

est satisfaite par un $r \geq 1$, *il en résulte que la série d'e. a. i. de* C [0, 1] (resp. C_0 [0, 1]) $\sum_1^\infty X_n(t)$ *converge uniformément presque sûrement.*

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) J. Delporte, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1567.

(2) Les abréviations et notations sont celles de la Note précédente.

(3) J. Schauder, *Math. Z.*, 26, 1927, p. 47-65.

(4) J. Kampé de Fériet, *J. Math. pures et appl.*, 39, 1960, p. 142-149.

(5) La condition (2) a été énoncée dans le Mémoire (4), p. 147-149, sous forme d'une condition imposée aux η_n.

THÉORIE DES OSCILLATIONS. — *Période d'un oscillateur soumis à un couple perturbateur proportionnel à une puissance entière de l'élongation.* Note (*) de M. **Raymond Chaléat**, présentée par M. Henri Villat.

1. Pour obtenir le développement de la période suivant les puissances croissantes de l'amplitude on utilise ordinairement soit la méthode des approximations successives, soit celle des perturbations. L'une et l'autre conduisent à des calculs pénibles qu'il faut reprendre dans chaque cas particulier examiné. La seconde approximation de la formule d'Airy est beaucoup plus générale mais le développement de la période se limite aux termes en λ et λ^2, λ étant l'ordre infinitésimal du couple perturbateur (1). Nous nous proposons de donner le développement de la période pour un couple perturbateur proportionnel à une puissance entière quelconque de l'élongation.

2. Soient A le coefficient d'inertie d'un oscillateur, θ son élongation, ω_0 sa pulsation propre. Il est soumis à des forces dérivant de la fonction $U(\theta) = -A\omega_0^2 F(\theta)/2$ et son énergie cinétique est de la forme $A\theta'^2/2$. A l'instant $t = 0$, l'élongation est maximale et égale à θ_0; à la fin de la première alternance $\theta = \theta_1$ et la période simple est donnée par

$$T = \frac{1}{\omega_0}\int_{\theta_1}^{\theta_0} \frac{d\theta}{\sqrt{F(\theta_0) - F(\theta)}}. \tag{1}$$

Deux cas se présentent suivant la parité du couple perturbateur.

3. *Couple perturbateur proportionnel à* θ^{2n+1}. — Nous avons

$$F(\theta) = \theta^2(1 + b\theta^{2n})$$

d'où, en développant la fonction sous le signe somme de (1) :

$$[F(\theta_0) - F(\theta)]^{-\frac{1}{2}} = (\theta_0^2 - \theta^2)^{-\frac{1}{2}}\left[1 + \sum_{q=0}^{\infty} \frac{(-1)^q}{2^{2q+1}} C_{2q+1}^q b^{q+1} S^{p+1}\right],$$

avec $S = \sum_{p=0}^{n} \theta_0^{2n-2p}\theta^{2p}$. Par ailleurs, $F(\theta)$ étant une fonction paire, nous avons $\theta_1 = -\theta_0$. En posant $\theta = \theta_0 \sin\varphi$, nous sommes ramenés au calcul d'intégrales telles que $I_q = \int_0^{\pi/2} \left[\sum_{p=0}^{n} \sin^{2p}\varphi\right]^q d\varphi$ et nous obtenons, tous calculs faits :

$$T = \frac{\pi}{\omega_0}[1 - bA_1\theta_0^{2n} + b^2A_2\theta_0^{4n} - b^3A_3\theta_0^{6n} - \ldots]. \tag{2}$$

avec

$$(3)\quad \begin{cases} A_1 = \dfrac{n+1}{2^{2n+1}} C^n_{2n+1}, \qquad A_2 = \dfrac{1}{2!}\left[\dfrac{(4n+3)(4n+4)}{2^{4n+4}} C^{2n}_{4n+2} - \dfrac{n(n+1)}{2^{2n}} C^n_{2n+1}\right], \\ A_3 = \dfrac{1}{3!}\left[\dfrac{3(n-1)n(n+1)}{2^{2n+1}} C^n_{2n+1} - \dfrac{3(4n(4n+3)(4n+4))}{2^{4n+5}} C^{2n}_{4n+2} \right. \\ \qquad\qquad \left. + \dfrac{(6n+4)(6n+5)(6n+6)}{2^{6n+6}} C^3_{6n+3}\right]. \end{cases}$$

4. *Couple perturbateur proportionnel à* θ^{2n}, *d'où* $F(\theta) = \theta^2(1 + b\theta^{2n-1})$ (n entier $\geqq 1$). Cette fois, $\theta_1 \neq -\theta_0$ et nous poserons

$$(4)\qquad y = \frac{\theta_0 - \theta_1}{2}, \qquad \varepsilon = \frac{\theta_0 + \theta_1}{2},$$

y désignant l'*amplitude moyenne* de l'alternance. En posant en outre $\theta = \varepsilon + y\cos\varphi$, (1) devient

$$(5)\qquad T = \frac{1}{\omega_0}\int_0^\pi \frac{y\sin\varphi}{\sqrt{F(\varepsilon + y) - F(\varepsilon + y\cos\varphi)}}\,d\varphi,$$

qui est visiblement une fonction paire de y.

5. En fin d'alternance on a

$$(6)\qquad F(\varepsilon + y) - F(\varepsilon - y) = 0$$

qui montre que ε est une fonction paire de y. En développant le premier membre de (6) en série de Taylor suivant les puissances de ε, on obtient par identification

$$(7)\qquad \varepsilon = \alpha_1 y^{2n} + \alpha_2 y^{6n-2} + O(y^{10n-4}),$$

avec

$$\alpha_1 = -\frac{b}{2}, \qquad \alpha_2 = -\frac{b^3}{8} C^2_{2n+1}.$$

On en déduit successivement les développements de $\theta = y\cos\varphi + \varepsilon$, θ^2, θ^{2n+1}, $F(\theta)$ suivant les puissances de y, puis finalement

$$(8)\quad F(\varepsilon + y) - F(\varepsilon + y\cos\varphi) = y^2\sin^2\varphi(1 + \beta_1 y^{2n-1} + \beta_2 y^{4n-2} + \beta_3 y^{6n-3} + \beta_4 y^{8n-4}) + O(y^{10n-6})$$

avec

$$\beta_1 = b\cos\varphi\,\frac{1-\cos^{2n}\varphi}{\sin^2\varphi}, \qquad \beta_3 = b\alpha_1^2\cos\varphi\, C^2_{2n+1}\frac{1-\cos^{2n-2}\varphi}{\sin^2\varphi},$$

$$\beta_2 = b\alpha_1 C^1_{2n-1}\frac{1-\cos^{2n}\varphi}{\sin^2\varphi}, \qquad \beta_4 = b\alpha_2 C^1_{2n+1}\frac{1-\cos^{2n}\varphi}{\sin^2\varphi} + \alpha_1^3 C^3_{2n+1}\frac{1-\cos^{2n-2}\varphi}{\sin^2\varphi} + \ldots.$$

En élevant le second membre de (8) à la puissance $-1/2$ nous obtenons le développement de la fonction sous le signe somme de (5), où seules les puissances paires de y sont à prendre en considération (n° 4). Nous sommes ainsi ramenés au calcul d'intégrales de la forme

$$\int_0^\pi \left[\frac{1-\cos^{2n}\varphi}{\sin^2\varphi}\right]^p d\varphi, \qquad \int_0^\pi \cos^{2p}\varphi\left[\frac{1-\cos^{2n}\varphi}{\sin^2\varphi}\right]^q d\varphi \qquad (p \text{ et } q \text{ entiers}),$$

et il vient, tous calculs faits :

$$(9)\qquad T = \frac{\pi}{\omega_0}[1 + b^2 H_1 y^{4n-2} + b^4 H_2 y^{8n-4}] + O(y^{12n-6}),$$

avec

$$(10)\qquad \begin{cases} H_1 = \dfrac{1}{2^3}\,\dfrac{4n(4n+1)}{2^{4n}}\,C_{4n}^{2n}, \\[2ex] H_2 = \dfrac{1}{2^7}\left[\dfrac{(8n+3)(8n+1)8n(8n-2)}{3.2^{8n}}\,C_{8n}^{4n} - \dfrac{2(4n+1)^2 4n(4n-2)}{2^{4n}}\,C_{4n}^{2n}\right]. \end{cases}$$

6. Il est commode, pour les applications pratiques, d'exprimer T en fonction de l'élongation initiale θ_0; (9) devient

$$(11)\qquad T = \frac{\pi}{\omega_0}[1 + b^2 H_1 \theta_0^{4n-2} + (2n-1) b^3 H_1 \theta_0^{6n-3} + b^4 J_2 \theta_0^{8n-4}] + O(\theta_0^{10n-5}),$$

où H_1 est donné par (10) et avec

$$J_2 = H_2 - \frac{(2n-1)(8n-3)}{4}\,H_1,$$

soit

$$J_2 = \frac{1}{2^7}\,\frac{(8n+3)(8n+1)8n(8n-2)}{3.2^{8n}}\,C_{8n}^{4n} + \frac{(n-1)(2n-1)}{2^3}\,\frac{4n(4n+1)}{2^{4n}}\,C_{4n}^{2n}.$$

Les formules (2) et (11) s'appliquent immédiatement à de très nombreux problèmes d'oscillations.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) J. Haag, *Mouvements vibratoires*, P. U. F., I, chap. 7, p. 115-118; R. Chaleat, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1169 et *Ann. franç. Chronométrie*, 1959, p. 85-109.

AUTOMATIQUE. — *Sur la stabilité locale de la boucle de réaction de dispositifs régulateurs de tension à redresseurs contrôlés.* Note (*) de MM. **Georges Giralt**, **Jean Lagasse** et **Yves Sevely**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs étudient, dans le cadre des régulateurs de tension continue, la stabilité locale de la chaîne de réaction constituée par des redresseurs contrôlés suivis d'un filtre à inductance d'entrée en conduction permanente et non permanente.

Le schéma de principe du régulateur de tension est représenté sur la figure 1. A la base de l'analyse ci-dessous concernant la réponse aux petites perturbations nous supposons que le courant I_S est constant. Les variations de courant dues à la modification de l'angle d'amorçage des redresseurs auront pour seul effet de modifier V_S.

1. *Cas de la conduction permanente.* — Soit i la valeur du courant instantané en régime permanent avant l'application de la perturbation $d\varphi_a$ (ou dt_a). Après application de cette perturbation la nouvelle valeur $i + di$ a pour expression

$$i + di = [I_S]_m + \frac{2V \sin\varphi_a}{L} dt_a + \frac{V}{L}\int_{t_a}^{t} (\sin\varphi - \sin\varphi_0)\, dt - \int_{t_a}^{t} \frac{R(i+di)}{L} dt - \int_{t_a}^{t}\int_{t_a}^{t} \frac{i + di - I_{S_0}}{LC} \overline{dt}^2,$$

où toutes les notations sont définies sur les figures 1 et 2 sauf $[I_S]_m$ qui représente la valeur minimale du courant I_S compte tenu de l'ondulation résiduelle.

On en déduit

$$di(t) = \frac{2V \sin\varphi_a}{L} dt_a - \int_{t_a}^{t} \frac{R\, di}{L} dt - \int_{t_a}^{t}\int_{t_a}^{t} \frac{di}{LC} \overline{dt}^2.$$

Soit, en variable de Laplace :

$$2V \sin\varphi_a\, dt_a = \left(Lp + R + \frac{1}{Cp}\right) \mathcal{I}(p);$$

$\mathcal{I}(p)$ est donc la réponse du filtre à l'impulsion de Dirac « d'amplitude » $2V \sin\varphi_a\, dt_a$.

D'après ce qui précède, on peut donc considérer, pour l'analyse du système supposé linéaire, que la perturbation apparaît comme une impulsion aux instants d'amorçage espacés de T, se superposant au régime permanent; d'où le schéma équivalent où n'apparaissent que les accroissements (*fig.* 3).

La transmittance du filtre étant

$$F(p) = \frac{1}{LCp^2 + RCp + 1}$$

dont la transformée en z est $F^*(z)$ et les quantités g, H, 2 V $\sin\varphi_a$ étant constantes, la condition de stabilité est que les racines de $1 - 2\,g\text{HV} \sin\varphi_a\, F^*(z) = 0$ soient à l'intérieur du cercle unité du plan $z = \exp \text{T}p$.

Par application du critère de Schur-Cohn par exemple et en posant

$$K = 2g\text{HV}\sin\varphi_a, \qquad \omega_n = \frac{1}{\sqrt{LC}}, \qquad \zeta = \frac{R}{2}\sqrt{\frac{C}{L}},$$

on parvient à la condition

$$K < \frac{2\sqrt{\zeta^2 - 1}}{\omega_n}\left[\frac{\text{ch}\left[\omega_n \text{T}\sqrt{\zeta^2 - 1}\right] + \text{ch}\,\zeta\,\omega_n \text{T}}{\text{sh}\left[\omega_n \text{T}\sqrt{\zeta^2 - 1}\right]}\right].$$

2. *Cas de la conduction non permanente.* — En conservant les notations de la figure 2 et en supposant en première approximation que R = 0, nous avons avant application de la perturbation dt_a, la valeur instantanée du courant

$$i = \frac{V}{L}\int_{t_a}^{t} (\sin\varphi - \sin\varphi_0)\, dt,$$

après application de la perturbation :

$$i - di = \frac{V}{L}\int_{t_a - dt_a}^{t} (\sin\varphi - \sin\varphi'_0)\, dt$$

$$\neq \frac{V}{L}\int_{t_a - dt_a}^{t} [\sin\varphi - \sin\varphi_0]\, dt \neq \frac{V}{L}\int_{t_a - dt_a}^{t_a} [\sin\varphi_a - \sin\varphi_0]\, dt + \frac{V}{L}\int_{t_a}^{t} [\sin\varphi - \sin\varphi_0]\, dt,$$

d'où

$$di = \frac{V}{L}[\sin\varphi_a - \sin\varphi_0]\, dt_a = \text{Cte}.$$

On pourrait traiter le problème de la stabilité en s'appuyant sur la théorie des systèmes à données échantillonnées, mais il est plus simple ici de procéder à l'analyse directe. On a

$$dV_S = \frac{di}{C}t_c = \frac{V}{LC}[\sin\varphi_a - \sin\varphi_0]\, t_c\, dt_a,$$

t_c étant le temps de conduction, d'où

$$\frac{dV_S}{dt_a} = \frac{V}{LC}[\sin\varphi_a - \sin\varphi_0]\, t_c$$

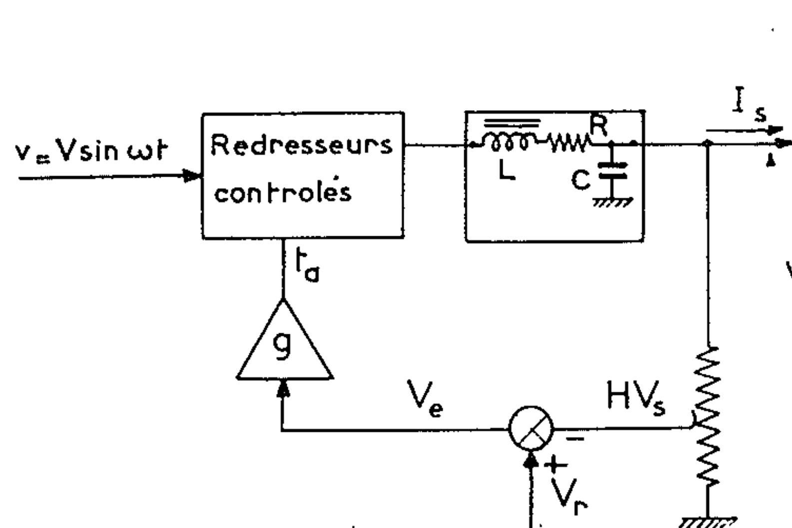
qui correspond à un gain en tension

$$\frac{dV_S}{dV_c} = \frac{dV_S}{dt_a}\,\frac{dt_a}{dV_c} = \frac{g V t_c}{LC}[\sin\varphi_a - \sin\varphi_0]$$

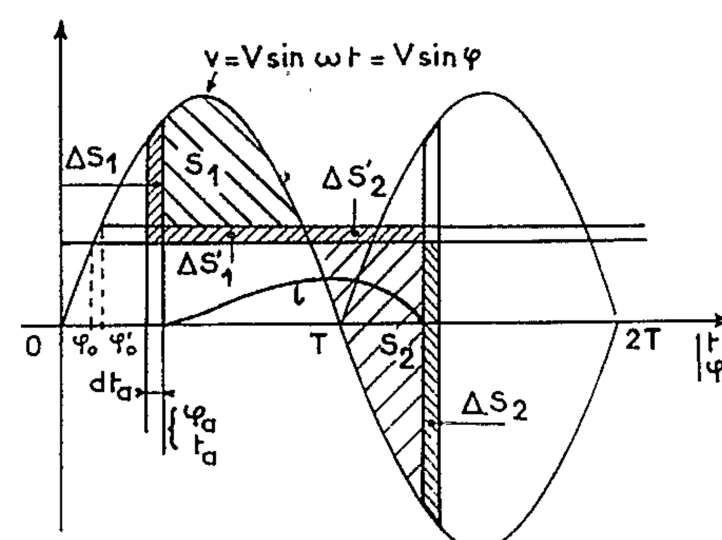
Lorsque le système est bouclé :

$$dV_{S_1} = \frac{gV\,t_c}{LC}\,[\sin\varphi_a - \sin\varphi_0]\,dV_{S_0}.$$

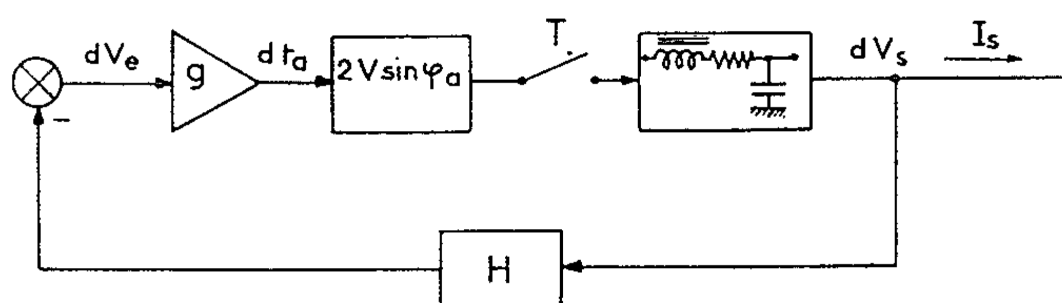
Si la perturbation dt_a a pour effet de porter V_{S_0} à la valeur $V_{S_1} = V_{S_0} + dV_{S_0}$, le système bouclé va modifier l'angle d'amorçage de



_ Figure.1 _



_ Figure.2 _



_ Figure.3 _

façon que V_{S_1} devienne $V_{S_1} - dV_{S_1}$; il y aura stabilité si $|dV_{S_1}| < 2\,|dV_{S_0}|$ ou de façon générale si $|dV_{S_{n+1}}| < 2\,|dV_{S_n}|$, c'est-à-dire si

$$\frac{gV\,t_c}{LC}\,[\sin\varphi_a - \sin\varphi_0] < 2.$$

(*) Séance du 5 mars 1962.

(*Laboratoire de Génie électrique de l'Université de Toulouse, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue des Écoles, Toulouse.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Variation des champs en Relativité générale.* Note (*) de M. **Edmond Combet**, présentée par M. Henri Villat.

Sur l'espace-temps V_4, on varie le champ de gravitation g_{ij}, un champ électromagnétique F_{ij} et le pouvoir diélectrique ε. Équations d'interaction de ces champs variés.

1. Sur l'espace-temps V_4 de la Relativité générale, soit $h_{ij} = \delta g_{ij}$ une variation arbitraire du tenseur métrique.

De la relation [1] :

$$\delta R_{ij} = \frac{1}{2}(\Delta h_{ij} - \nabla_i k_j + \nabla_j k_i), \qquad \text{ou} \quad k_i \equiv \nabla^r h_{ri} - \frac{1}{2}\partial_i h \qquad \text{et} \qquad h = h^s_s.$$

on déduit pour $S_{ij} = R_{ij} - (1/2)\, g_{ij} R$:

$$(1) \qquad \delta S_{ij} = \frac{1}{2}(\Delta h_{ij} + \nabla_i k_j + \nabla_j k_i) - \frac{1}{2} h_{ij} R - \frac{1}{2} g_{ij}\left(-h^{uv} R_{uv} + \frac{1}{2}\Delta h + \nabla^u k_u\right).$$

Soit $G_{ij} = \delta F_{ij}$ une variation arbitraire d'un tenseur antisymétrique F_{ij} :

$$(2) \qquad \delta(F_{rs}F^{rs}) = -2 h^{rk} F_{rs} F_k{}^s + 2 G_{rs} F^{rs}$$

et, pour $\tau_{ij} = (1/4)\, g_{ij} F_{rs} F^{rs} - F_{ir} F_j{}^r$,

$$(3) \qquad \delta\tau_{ij} = \frac{1}{2} g_{ij}(-h^{rk} F_{rs} F_k{}^s + G_{rs} F^{rs}) + \frac{1}{4} h_{ij} F_{rs} F^{rs} + h^{rs} F_{ir} F_{js} - F_{ir} G_j{}^r - F_{jr} G_i{}^r.$$

Soit $\eta = \delta\varepsilon$ une variation arbitraire d'une fonction ε. On considère le vecteur

$$J_i = \nabla^k(\varepsilon F_{ki}).$$

De la relation [(2), p. 40] $\delta\Gamma^r_{lk} = 1/2\,(\nabla_l h^r_k + \nabla_k h^r_l - \nabla^r h_{lk})$ on déduit :

$$(4) \qquad \delta J_i = -h^{kl}\nabla_k(\varepsilon F_{li}) + \eta \nabla^k F_{ki} + \varepsilon(\nabla^k G_{ki} - F_{ri} k^r - F_{kr}\nabla^k h_i{}^r) + G^k{}_i\,\partial_k\varepsilon + F^k{}_i\,\partial_k\eta.$$

Pour le tenseur S_{ij}, l'identité de conservation d'Einstein donne $\delta(\nabla^k S_{ki}) = 0$ et

$$(5) \qquad \nabla^k(\delta S_{ki}) = S_{ri} k^r - \frac{1}{2} S_{kr}\nabla_i h^{kr} + h^{kl}\nabla_k S_{li}.$$

Pour le tenseur τ_{ij} on a [(3), p. 47] :

$$\nabla^k \tau_{ki} = F_{ri}\nabla_k F^{kr} = \frac{1}{\varepsilon}(F_{ri} J^r - F_{ri} F^{kr}\partial_k\varepsilon),$$

$$(6) \qquad \delta(\nabla^k \tau_{ki}) = \delta\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)(F_{ri} J^r - F_{ri} F^{kr}\partial_k\varepsilon) + \frac{1}{\varepsilon}\{G_{ri} J^r + F_{ri}\,\delta J^r - \delta(F_{ri} F^{kr})\,\partial_k\varepsilon - F_{ri} F^{kr}\partial_k\eta\}.$$

Enfin

$$(7) \qquad \nabla^k \delta J_k = h^{ki}\nabla_k J_i - k^r J_r.$$

2. Considérons sur l'espace-temps V_4 les équations de Jordan-Thiry [3] vérifiées par les champs g_{ij}, F_{ij} et $\varepsilon = \xi^3$. On obtient par variation h_{ij}, G_{ij} et $\xi' = \delta\xi$ de ces champs les équations dans le vide :

$$(8) \qquad \Delta\xi' - \frac{\beta^2}{4}\delta(F_{rs}F^{rs}) - \frac{\beta^2}{2}\xi' F_{rs}F^{rs} = 0,$$

$$(9) \qquad \delta J_i = 0,$$

$$(10) \qquad \delta S_{ij} = \frac{\beta^2}{2}\delta\tau_{ij} + \beta^2\xi'\tau_{ij} + \nabla_j \partial_i\xi' + g_{ij}\Delta\xi'.$$

Supposons alors que les champs initiaux moyens vérifient les équations

$$(11) \qquad S_{ij} = \varkappa\tau_{ij}; \qquad F_{ij} = \partial_i\varphi_j - \partial_j\varphi_i; \qquad J_i = 0; \qquad \xi = 1.$$

Les équations du n° 1 deviennent

$$(1') \quad \partial S_{ij} = \frac{1}{2}(\Delta h_{ij} + \nabla_i k_j + \nabla_j k_i) - \frac{1}{2}g_{ij}\left\{\varkappa\left(-\frac{h}{4}F_{rs}F^{rs} + h^{uv}F_{ur}F_v{}^r\right) + \frac{1}{2}\Delta h + \nabla^u k_u\right\},$$

$$(4') \qquad \delta J_i = \nabla^k G_{ki} - k^r F_{ri} - F_{kr}\nabla^k h_i{}^r - h^{kl}\nabla_k F_{li} + F^k{}_i\,\partial_k\eta,$$

$$(6') \qquad \nabla^k(\partial\tau_{ki}) = F_{ri}\,\delta J^r - F_{ri}F^{kr}\,\partial_k\eta + \tau_{ri}k^r + \frac{1}{2}\tau_{kr}\nabla_i h^{kr} + h^{kl}\nabla_k\tau_{li},$$

$$(7') \qquad \nabla^k\,\delta J_k = 0.$$

(9) est compatible avec (7′) mais (10) ne l'est avec (6′) et (5) que si

$$F_{rs}F^{rs}\,\partial_i\xi' = 0.$$

Si l'on suppose que ξ' n'est pas constante, il faut prendre pour F_{ij} un fluide de photons :

$$(11) \qquad F_{rs}F^{rs} = 0.$$

Compte tenu de (3), (1′) et (11) une contraction des indices i et j dans (10) conduit à

$$(12) \qquad 2\nabla^i k_i + \Delta h + \beta^2 F_{rs}G^{rs} + 4\,\Delta\xi' = 0$$

et (8) et (10) deviennent

$$(13) \qquad \Delta\xi' + \frac{\beta^2}{2}h^{rk}F_{rs}F_k{}^s - \frac{\beta^2}{2}G_{rs}F^{rs} = 0,$$

$$(14) \qquad \Delta h_{ij} + \nabla_i k_j + \nabla_j k_i - \beta^2\{h^{rs}F_{ir}F_{js} - (F_{ir}G_j{}^r + F_{jr}G_i{}^r) - 2\xi' F_{ir}F_j{}^r\} - 2\nabla_j\,\partial_i\xi' = 0.$$

On a $F_{ij} = \partial_i\varphi_j - \partial_j\varphi_i$. En posant $\psi_i = \delta\varphi_i$, on obtient $G_{ij} = \partial_i\psi_j - \partial_j\psi_i$ et $\nabla^k G_{ki} = -\nabla\psi_i$. En admettant la condition de Lorentz :

$$(15) \qquad \nabla^k\psi_k = 0,$$

l'équation (9) s'écrit :

$$(16) \qquad \Delta\psi_i + (k_r - 3\,\partial_r\xi')F^r{}_i + F_{kr}\nabla^k h_i{}^r + h^{kl}\nabla_k F_{li} = 0.$$

L'équation (12) s'écrit $\nabla^i(2k_i - \nabla_i h + 2\beta^2 F_{ir}\psi^r - 4\nabla_i\xi') = 0$. On en déduit la condition auxiliaire

$$k_i = \nabla_i\xi' - \beta^2 F_{ir}\psi^r$$

qui simplifie l'équation (14) par disparition du terme en $\nabla_j \partial_i \xi'$ et se réduit à $k_i = 0$ dans le cas où seul le champ de gravitation est varié [(2), p. 46; (4), p. 83]. On obtient finalement pour les champs variés les équations

$$
(17)\quad \left\{
\begin{aligned}
&\nabla^k \psi_k = 0, \qquad \nabla^r h_{ir} - \frac{1}{2} \nabla_i h = \nabla_i \xi' - \beta^2 F_{ir} \psi^r, \\
&\Delta \xi' + \frac{\beta^2}{2} h^{rk} F_{rs} F_k{}^s - \frac{\beta^2}{2} G_{rs} F^{rs} = 0; \\
&\Delta \psi_i - (\beta^2 F_{rs} \psi^s + 2\, \partial_r \xi') F^r{}_i + F_{kr} \nabla^k h_i{}^r + h^{kl} \nabla_k F_{li} = 0, \\
&\Delta h_{ij} - \beta^2 \{ \nabla_i (F_{jr} \psi^r) + \nabla_j (F_{ir} \psi^r) + h^{rs} F_{ir} F_{js} \\
&\qquad - (F_{ir} G_j{}^r + F_{jr} G_i{}^r) - 2 \xi' F_{ir} F_j{}^r \} = 0.
\end{aligned}
\right.
$$

On procédera dans une publication ultérieure à la quantification de ces champs à l'aide des propagateurs de A. Lichnerowicz.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) E. BLANCHETON, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 284.

(2) A. LICHNEROWICZ, *Propagateurs et commutateurs en Relativité générale*, Publication de l'Institut des Hautes Études Scientifiques, n° 10, 1961.

(3) A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

(4) A. EINSTEIN, *The Meaning of Relativity*, Méthuen, 6e édition, 1960.

RELATIVITÉ. — *Sur la permanence de la classification de Petrov.* Note (*) de M. **Le Thanh-Phong**, présentée par M. Henri Villat.

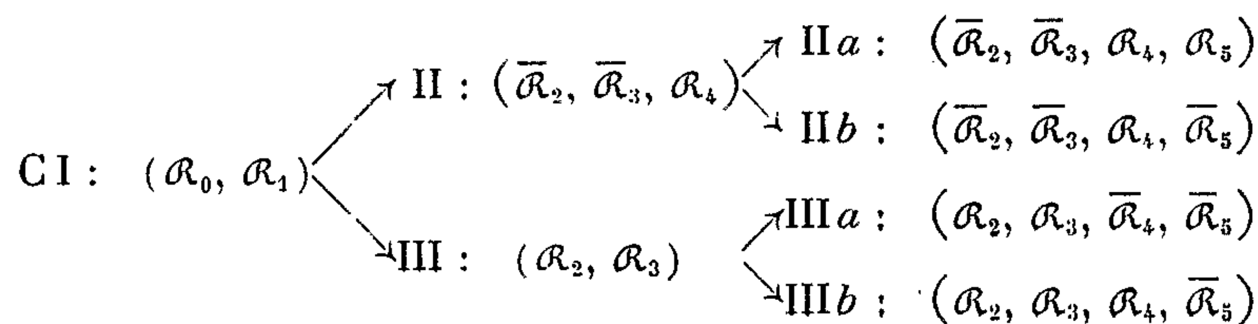
Dans l'hypothèse où la trajectoire d'un des champs de vecteurs isotropes caractéristiques du tenseur de courbure est une géodésique, nous démontrons la permanence des divers cas radiatifs.

Notations et rappel. — Les notations sont celles de ([1]). Soit l un champ de vecteurs isotropes caractéristique du tenseur de courbure, nous le complétons par un champ de vecteurs isotropes m et deux champs de vecteurs unitaires d'espace X, Y, de façon à avoir, en chaque point, un repère quasi orthonormé. Les 2-formes $F = l \wedge X$, $G = l \wedge m \star \mathcal{F} = m \wedge X$ et leurs duales constituent une base de $\Lambda_x^{(2)}$. Si S est une double 2-forme, $S(\Phi, \Psi)$ désignera sa valeur pour deux 2-formes Φ et Ψ, et $S^2(\Phi, \Psi)$, le carré de cette valeur. R étant la double 2-forme de courbure d'un espace-temps vide (à tenseur de Ricci nul), nous noterons par $\mathcal{R}_0, \ldots, \mathcal{R}_5$ les relations suivantes :

$$\begin{array}{lll}
\mathcal{R}_0 : & R^2(F, F) + R^2(\star F, F) & = 0, \\
\mathcal{R}_1 : & R^2(F, G) + R^2(\star F, G) & = 0, \\
\mathcal{R}_2 : & R^2(G, G) + R^2(\star G, G) & = 0, \\
\mathcal{R}_3 : & R^2(F, \star\mathcal{F}) + R^2(\star F, \star\mathcal{F}) & = 0, \\
\mathcal{R}_4 : & R^2(G, \star\mathcal{F}) + R^2(\star G, \star\mathcal{F}) & = 0, \\
\mathcal{R}_5 : & R^2(\star\mathcal{F}, \star\mathcal{F}) + R^2(\mathcal{F}, \mathcal{F}) & = 0.
\end{array}$$

Si $\mathcal{R}$ est une relation, $\overline{\mathcal{R}}$ désignera sa négation.

Cela étant, la classification de Bel-Petrov est représentée par le diagramme suivant, où un espace n'appartenant pas au type I sera dit de type C I.



Nous utiliserons les identités de Bianchi sous la forme ([2])

$$\mathfrak{S}(\nabla_X . R)(Y, Z) = 0, \qquad (0.1)$$

où $\mathfrak{S}$ désigne la sommation par permutation circulaire sur les vecteurs X, Y, Z (quelconques).

1. *Permanence de* C I. — Par le choix du repère quasi orthonormé, on a dans tous les cas $\mathcal{R}_0$. Supposons qu'on ait $\mathcal{R}_1$ sur une hypersurface S partout orientée dans l'espace. Écrivons les identités de Bianchi (0.1) pour

les vecteurs l, X, Y du repère quasi orthonormé et prenons la valeur des deux membres pour la forme F, nous avons

$$(1.0)\qquad (\nabla_l.\mathrm{R})(\star\mathrm{G},\mathrm{F}) = (\nabla_\mathrm{X}.\mathrm{R})(\star\mathrm{F},\mathrm{F}) - (\nabla_\mathrm{Y}.\mathrm{R})(\mathrm{F},\mathrm{F});$$

d'après les propriétés de l'opérateur ∇_X et de l'adjoint de R, on a

$$(\nabla_l.\mathrm{R})(\star\mathrm{G},\mathrm{F}) = \nabla_l.\mathrm{R}(\star\mathrm{G},\mathrm{F}) - \mathrm{R}(\star\mathrm{F},\nabla_l.\mathrm{G}) - \mathrm{R}(\star\mathrm{G},\nabla_l.\mathrm{F})$$

l étant supposé tangent à une géodésique, $\nabla_l.\mathrm{G} = l\wedge\nabla_l.m = 0 \pmod{\mathrm{F},\star\mathrm{F}}$, par suite $\mathrm{R}(\star\mathrm{F},\nabla_l.\mathrm{G}) = 0$. De même, $\nabla_l.\mathrm{F} = l\wedge\nabla_l.\mathrm{X} = -(\mathrm{Y}, l, \mathrm{X})\star\mathrm{F}$, et par une rotation dans le 2-plan (X, Y), on peut annuler $(\mathrm{Y}, l, \mathrm{X})$, on a donc, avec ce choix de repère : $\mathrm{R}(\star\mathrm{G},\nabla_l.\mathrm{F}) = 0$.

$\mathcal{R}_0$ étant satisfaite en dehors de S, on a

$$(\nabla_\mathrm{X}.\mathrm{R})(\star\mathrm{F},\mathrm{F}) - (\nabla_\mathrm{Y}.\mathrm{R})(\mathrm{F},\mathrm{F}) = -2\mathrm{R}(\nabla_\mathrm{X}.\mathrm{F}-\nabla_\mathrm{Y}.\star\mathrm{F},\star\mathrm{F})$$

comme

$$\nabla_\mathrm{X}.\mathrm{F} = -(\mathrm{X},\mathrm{X},l)\,\mathrm{G} + (\mathrm{Y},\mathrm{X},l)\star\mathrm{G}\qquad (\mathrm{mod}\ \mathrm{F},\star\mathrm{F}),$$
$$\nabla_\mathrm{Y}.\mathrm{F} = -(\mathrm{Y},\mathrm{Y},l)\,\mathrm{G} - (\mathrm{X},\mathrm{Y},l)\star\mathrm{G}\qquad (\mathrm{mod}\ \mathrm{F},\star\mathrm{F}),$$

le second membre est donc égal à

$$2\mathrm{R}(\nabla_\mathrm{X}.\mathrm{F}-\nabla_\mathrm{Y}.\star\mathrm{F},\star\mathrm{F}) = 2(\delta l)\,\mathrm{R}(\mathrm{G},\star\mathrm{F}) + 2(dl.\,dl)^{\frac{1}{2}}\mathrm{R}(\mathrm{F},\mathrm{G}),$$

par conséquent (1.0) s'écrit sous la forme

$$(1.1)\qquad \nabla_l.\mathrm{R}(\star\mathrm{F},\mathrm{G}) - 2(\delta l)\,\mathrm{R}(\star\mathrm{F},\mathrm{G}) - 2(dl.\,dl)^{\frac{1}{2}}\mathrm{R}(\mathrm{F},\mathrm{G}) = 0$$

et, par dualité,

$$(1.2)\qquad \nabla_l.\mathrm{R}(\mathrm{F},\mathrm{G}) - 2(\delta l)\,\mathrm{R}(\mathrm{F},\mathrm{G}) + 2(dl.\,dl)^{\frac{1}{2}}\mathrm{R}(\star\mathrm{F},\mathrm{G}) = 0.$$

Ces deux dernières équations montrent que si $\mathcal{R}_1$ est satisfaite sur S, elle reste satisfaite dans un voisinage de S : la permanence de C I est ainsi établie.

2. *Permanence des cas III.* — D'après 1, on a $\mathcal{R}_0$ et $\mathcal{R}_1$ dans un voisinage de S. La nullité de la torsion entraîne

$$\mathrm{R}(\mathrm{G},\star\mathrm{G}) = 2\mathrm{R}(\mathrm{F},\mathcal{F});$$

le tenseur de Ricci étant supposé nul, on a la même relation avec $\star$R [3]. $\mathcal{R}_2$ et $\mathcal{R}_3$ sont donc équivalentes. Les identités de Bianchi donnent

$$(2.0)\qquad (\nabla_l.\mathrm{R})(\star\mathrm{G},\mathrm{G}) = (\nabla_\mathrm{X}.\mathrm{R})(\star\mathrm{F},\mathrm{G}) - (\nabla_\mathrm{Y}.\mathrm{R})(\mathrm{F},\mathrm{G});$$

par suite, compte tenu de $\mathcal{R}_0$ et $\mathcal{R}_1$ et de la remarque précédente, on a

$$(2.1)\qquad 2\nabla_l.\mathrm{R}(\mathrm{G},\star\mathrm{G}) - 3(\delta l)\,\mathrm{R}(\mathrm{G},\star\mathrm{G}) - 3(dl.\,dl)^{\frac{1}{2}}\mathrm{R}(\mathrm{G},\mathrm{G}) = 0,$$

de même

$$(2.2)\qquad 2\nabla_l.\mathrm{R}(\mathrm{G},\mathrm{G}) - 3(\delta l)\,\mathrm{R}(\mathrm{G},\mathrm{G}) + 3(dl,\,dl)^{\frac{1}{2}}\mathrm{R}(\mathrm{G},\star\mathrm{G}) = 0.$$

Le repère utilisé ici n'est pas assujetti à la condition $(\mathrm{Y}, l, \mathrm{X}) = 0$. Les équations ainsi obtenues montrent que si R est de type III sur S, il reste de type III dans un voisinage de S.

3. *Permanence de III b.* — En vertu de $\mathcal{R}_0$, $\mathcal{R}_1$ et $\mathcal{R}_2$ ($\sim \mathcal{R}_3$), la relation

$$(3.0)\qquad (\nabla_l.R)(\star G, \star\mathcal{F}) = (\nabla_X.R)(\star F, \mathcal{F}) - (\nabla_Y.R)(F, \star\mathcal{F})$$

s'écrit dans un repère satisfaisant à $(Y, l, X) = 0$

$$(3.1)\qquad (\nabla_l.R)(G, \mathcal{F}) - (\delta l)R(G, \mathcal{F}) + (dl, dl)^{\frac{1}{2}}R(G, \star\mathcal{F}) = 0.$$

et, par dualité,

$$(3.2)\qquad (\nabla_l.R)(G, \star\mathcal{F}) - (\delta l)R(G, \star\mathcal{F}) - (dl, dl)^{\frac{1}{2}}R(G, \mathcal{F}) = 0.$$

Ces équations assurent la permanence du cas III *b*.

4. *Remarque sur la permanence de II a.* — Des résultats précédents résulte la permanence des cas II. On peut se placer en repère adapté à ce cas, et en utilisant les résultats de (4) [relations (4)], on voit que le vecteur *m* satisfait sur S à l'équation de Robinson. Si l'on suppose que *m* est aussi à trajectoire géodésique, on peut utiliser les identités de Ricci pour montrer que *m* satisfait encore à l'équation de Robinson en dehors de S. La première des équations (4) montre alors que si $\mathcal{R}_5$ est satisfaite sur S elle reste satisfaite en dehors de S. On arrive au même résultat, en remarquant, d'après ([1]), que *m* est alors un champ caractéristique du tenseur de courbure et ceci caractérise le cas II *a* parmi les cas II.

(*) Séance du 5 mars 1962.

([1]) LE THANH PHONG, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2469.
([2]) K. NOMIZU, *Lie groups and Differential geometry* (*Math. Soc. of Japan*).
([3]) L. BEL, *Thèse*, Paris, 1960.
([4]) LE THANH PHONG, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 210.

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Relations entre les diverses solutions de l'équation intégro-différentielle de Boltzmann.* Note (*) de MM. **Raymond Jancel** et **Théo Kahan**, présentée par M. Louis de Broglie.

On étudie les rapports analytiques existant entre les diverses solutions de l'équation intégrodifférentielle de Boltzmann proposées par divers auteurs. On montre que ces relations s'appuient en dernière analyse sur les propriétés des fonctions propres de l'opérateur linéaire L associé à l'interaction intermoléculaire du type maxwellien.

L'objet de la présente Note est de mettre en évidence le rôle majeur joué par les développements de la fonction de distribution f suivant le système des fonctions propres de l'opérateur de collision linéarisé L dans le cas des particules maxwelliennes. Cela nous permettra d'établir les rapports existant entre les diverses solutions proposées pour l'équation non linéaire d'une part (Enskog-Chapman, Burnett, Grad, etc.) et pour l'équation linéarisée d'autre part (Wang Chang et Uhlenbeck, Waldmann, etc.).

Nous écrirons l'équation de Boltzmann sous la forme suivante :

$$(1) \qquad \mathcal{D}f = \mathrm{J}(ff_1).$$

où $\mathrm{J}(ff_1)$ est l'opérateur de collision non linéaire de Boltzmann. La résolution de cette équation intégrodifférentielle non linéaire met en jeu différentes méthodes connues, à savoir :

a. La méthode de Hilbert, Enskog-Chapman des solutions normales qui fait appel à un développement de f suivant les puissances d'un petit paramètre ε :

$$(2) \qquad f = \sum_n \varepsilon^n f^{(n)},$$

et qui conduit à un système infini d'équations intégrales linéaires de la forme

$$(3) \qquad n^2 \mathrm{I}(\Phi^{(n)}) = \Psi^{(n)} \equiv \mathcal{D}^{(n)} - \sum_{m=1}^{n-1} \mathrm{J}(f^{(m)} f_1^{(n-m)}),$$

où l'on a posé, $f^{(n)} = f^{(0)} \Phi^{(n)}(\vec{v}, \vec{r}, t)$ et où $\Psi^{(n)}$ (définie par le processus de décomposition d'Enskog) est une fonction connue de $(\vec{v}, \vec{r}, t)$ qui ne dépend que des approximations d'ordre inférieur à n. L'opérateur intégral linéaire I est commun à toutes les équations du système et il a pour forme

$$(4) \qquad n^2 \mathrm{I}(\Phi) = \iint f^{(0)} f_1^{(0)} \delta(\Phi) g\sigma \, d\Omega \, d\vec{v}_1 \equiv n^2 f^{(0)} \mathrm{L}(\Phi),$$

avec $\delta(\Phi) = \Phi' + \Phi'_1 - \Phi - \Phi_1$. Le passage de l'opérateur non linéaire J à l'opérateur linéaire L ainsi défini repose sur la petitesse du paramètre ε.

b. La méthode de linéarisation qui revient à poser

$$f = f^{(0)}(1 + \Phi) \qquad (|\Phi| \ll 1), \tag{5}$$

$f^{(0)}$ pouvant être localement ou globalement maxwellien. Dans le cas où $f^{(0)}$ est globalement maxwellien, on aboutit, en l'absence de force extérieure, à une équation intégro-différentielle linéaire de la forme

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \vec{v}.\vec{\nabla}_p \Phi = n_0^2 L(\Phi), \tag{6}$$

l'opérateur L (Φ) étant défini par (4) à un facteur près. Pour résoudre une telle équation, on est amené à rechercher les fonctions propres de l'opérateur L définies par

$$L(\Phi) = \lambda \Phi. \tag{7}$$

c. La méthode de Grad consiste à poser pour f un développement suivant les polynomes tensoriels d'Hermite sous la forme

$$f = f^{(0)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} a_\nu^{(n)}(\vec{r}, t)\, \mathcal{H}_\nu^{(n)}(\vec{w}), \tag{8}$$

où les premiers $\mathcal{H}^{(n)}(\vec{w})$ sont $\left(\text{avec } \vec{w} = \sqrt{m/kT}\, \vec{V}\right)$

$$\mathcal{H}^{(0)} = 1, \qquad \mathcal{H}_i^{(1)} = w_i, \qquad \mathcal{H}_{ij}^{(2)} = w_i w_j - \delta_{ij}, \qquad \ldots. \tag{9}$$

En portant le développement (8) dans l'équation non linéaire (1), on obtient un système infini d'équations différentielles couplées, généralement non linéaires, pour les coefficients $a_\nu^{(n)}(\vec{r}, t)$. Ceux-ci s'expriment d'ailleurs linéairement par les moments successifs de f, en raison des relations d'orthogonalité vérifiées par les polynomes d'Hermite. Ainsi le système différentiel vérifié par les $a_\nu^{(n)}(\vec{r}, t)$ est équivalent au système d'équations vérifiées par les moments successifs de f.

Ceci étant, la méthode de résolution de Grad revient à arrêter le développement (8) aux termes d'ordre n, ce qui a pour effet de tronquer le système infini d'équations différentielles à la $n^{\text{ième}}$ équation en supprimant dans les équations retenues les termes d'ordre $n + 1$.

d. Méthode d'itération. — Elle revient à résoudre, suivant Maxwell, Ikenberry et Truesdell, etc., le système différentiel infini des équations des moments par itérations successives à partir d'une distribution de départ maxwellienne. La symétrie de l'opérateur de collision par rapport aux rotations dans l'espace des vitesses conduit naturellement à écrire les équations des moments pour les moments sphériques; ceux-ci se rattachent d'ailleurs aux coefficients $a_\nu^{(n)}$. De cette manière, la méthode d'itération apparaît comme un autre procédé de résolution (pour une interaction maxwellienne) du système des équations des moments équivalent au système de Grad.

Notre propos est maintenant de mettre en évidence les rapports analytiques qui existent entre ces divers types de solution. Ils reposent essentiellement, comme nous le verrons, sur les propriétés analytiques de l'opérateur linéaire L. Remarquons tout d'abord que cet opérateur est invariant pour le groupe des rotations dans l'espace des vitesses et que par conséquent il admet des fonctions propres de la forme

$$\varphi_n(\vec{v}) = \varphi_{lr}(v)\,Y_l^m(\vec{v}), \tag{10}$$

fonctions qui sont complètement connues dans le cas de l'interaction maxwellienne. Ce sont dans ce cas des produits de polynomes de Sonine et d'harmoniques sphériques tensorielles ayant pour forme

$$S^{(p)}_{l+\frac{1}{2}}(\mathcal{V}^2)\,\mathcal{C}^{(l)}_{\mu_1\ldots\mu_l}(\vec{v}) \tag{11}$$

où $S^{(p)}_{l+\frac{1}{2}}$ est un polynome de Sonine de la variable réduite $\mathcal{V} = (m/2kT)\,v^2$ et où $\mathcal{C}^{(l)}$ est un tenseur sphérique irréductible d'ordre l.

Nous montrerons dans une publication ultérieure comment ces fonctions permettent d'établir un pont entre les divers développements proposés pour f.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(*Institut H. Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris* 5e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *La diffusion des mésons π^+ sur les protons en théorie non locale de Heitler-Arnous.* Note (*) de M. **Jean-Claude Guillot** et Mlle **Yvonne Héno**, présentée par M. Francis Perrin.

La théorie à interaction non locale de Heitler-Arnous est appliquée au traitement de la diffusion des mésons π^+ sur les protons. Un calcul au second ordre conduit à un résultat en progrès notable vis-à-vis de la théorie locale et de la « théorie locale avec coupure ».

Un certain nombre de faits expérimentaux suggèrent l'existence d'une « coupure » des interactions au voisinage de la masse M du nucléon : par exemple les différences de masse $\pi^\pm - \pi_0$ (1), $p - n$ (2), $\Sigma^\pm - \Sigma^0$, $\Sigma^+ - \Sigma^-$ (3), la diffusion électron-nucléon (4), ainsi que l'existence du « cœur dur » du potentiel nucléon-nucléon (5).

Il est possible d'introduire cette coupure dans une théorie non locale par l'intermédiaire d'un facteur de forme $\rho(p, q)$, invariant par rapport aux transformations de Lorentz, de conjugaison de charge, d'inversion d'espace et d'inversion du temps. Il suffit de choisir pour ρ une fonction convenable de l'invariant :

$$Q(p, q) = p^2 q^2 - (pq)^2,$$

par exemple,

$$\rho(p, q) = \frac{\Lambda^2 M^2}{\Lambda^2 M^2 + Q},$$

où Λ correspond à la coupure de l'ordre de M (6).

Le but de cette Note est de montrer que la théorie avec facteur de forme donne, dans le domaine mésique, des résultats très différents de ceux de la théorie locale, ainsi que de ceux de la « théorie locale avec coupure », c'est-à-dire d'une théorie locale conduisant à une intégrale portant sur une variable k, qu'on intègre jusqu'à une limite supérieure k_0 de l'ordre de la masse du nucléon.

L'exemple que nous utilisons est celui de la diffusion des mésons π^+ sur les protons, au second ordre du calcul de perturbation. Il est un peu artificiel car le calcul de perturbation ne convient pas très bien pour traiter des problèmes où intervient le champ mésique. Toutefois nous verrons que les résultats sont nettement améliorés par l'intervention du facteur de forme, ce qui montre que l'importance du facteur de forme est aussi grande que celle des ordres supérieurs et de l' « amortissement ».

La théorie locale, par le jeu des distributions δ qui représentent la conservation de l'impulsion-énergie, ne conduit au second ordre à aucune intégrale qu'on puisse corriger; par conséquent, la « théorie locale avec coupure » conduit, pour l'exemple choisi, au même résultat que la théorie locale.

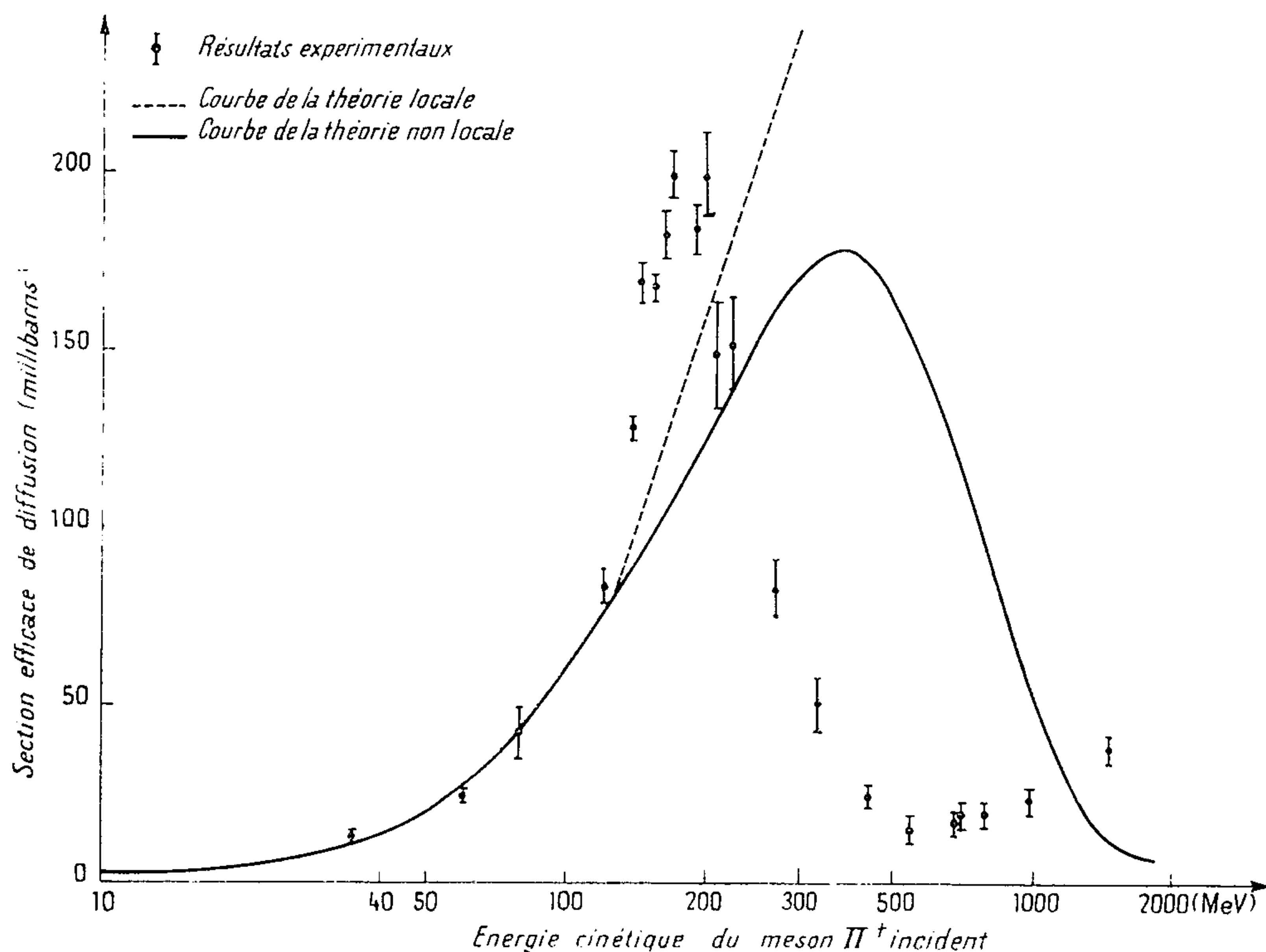
Par contre, le facteur de forme de la théorie non locale apparaît dès le premier ordre; il joue donc au second ordre dans la diffusion $\pi^- - p$.

Dans le cadre d'une théorie convergente comme celle d'Heitler-Arnous, la question de renormalisation se pose avec beaucoup moins d'acuité qu'en théorie locale et nous pouvons étudier la diffusion $\pi^- - p$ à l'aide de l'hamiltonien d'interaction pseudo-vectoriel qui s'est révélé beaucoup plus près de la nature que celui de la théorie pseudo-scalaire renormalisable.

Nous avons donc pris pour opérateur d'interaction

$$\mathcal{H}(x) = \int d^4x'\, d^4x'' \left\{ i\left(\frac{F}{\mu}\right) \overline{\Psi}(x')\, \gamma^\mu \sum_i \tau_i \Psi(x'')\, \partial_\mu \varphi_i(x)\, G(x - x', x - x'') \right\},$$

où $G(x - x', x - x'')$ est la transformée de Fourier de $\rho(p, q)$.



En traitant le problème de la diffusion $\pi^- - p$ au second ordre par rapport à la constante de couplage pseudo-vectorielle F, on obtient la variation représentée dans la figure ci-contre pour la section efficace de diffusion avec l'énergie cinétique du méson incident (le proton est supposé initialement au repos).

Le résultat obtenu met en évidence une résonance vers 360 MeV. Il est évidemment loin d'être en accord avec l'expérience qui situe la résonance à environ 200 MeV. Néanmoins, ce résultat constitue un progrès notable vis-à-vis de la théorie locale, qui prédit une divergence de la section efficace pour les grandes énergies du méson incident.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) R. P. FEYNMAN et G. SPEISMAN, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 500.

(2) L. O'RAIFEARTAIGH, B. SREDNIAVA et CH. TERREAUX, *Nuovo Cim.*, 14, 1959, p. 376.

(3) STRAUEMAN (sous presse).

(4) L. K. PANDIT, *Helv. Phys. Acta*, 31, 1958, p. 379.

(5) Y. HENO, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2827.

(6) E. ARNOUS, W. HEITLER et Y. TAKAHASHI, *Nuovo Cim.*, 16, 1960, p. 671; E. ARNOUS, W. HEITLER et L. O'RAIFEARTAIGH, *Nuovo Cim.*, 16, 1960, p. 785; Y. HENO, *Ann. Phys.*, 5, 1960, p. 655.

ÉLECTRODYNAMIQUE QUANTIQUE. — *Condition de Lorentz et interaction coulombienne en Théorie non locale.* Note de M. **Pham Xuan Yem**, présentée par M. Louis de Broglie.

On cherche la transformation canonique qui élimine les ondes longitudinales en théorie non locale. La nouvelle interaction coulombienne ne diffère de celle de la théorie locale que par la densité de charge qui est non locale.

En Électrodynamique quantique locale, il est bien connu [2] qu'on peut éliminer les ondes longitudinales et faire apparaître l'interaction coulombienne par une transformation canonique exp $is(t)$. Ceci est aussi possible en Électrodynamique non locale dont l'hamiltonien d'interaction est

$$H(t) = -ie\int dx\,dx'\,dx''\,dx'''\,\bar{\Psi}(x')\gamma_\mu F(x-x',\,x-x'',\,x-x''')\,\Psi(x'')\,A_\mu(x'''),$$

où $F(x-x',\,x-x'',\,x-x''')$ est un facteur de forme qu'on suppose être un nombre c. Les opérateurs A, Ψ obéissent aux relations de commutation habituelles.

En effet, $s(t)$ est déterminé par la condition [1]

$$d_4\chi^-(x',t) \equiv \partial_4\chi^-(x',t) - i[\chi^-(x',t),\,H] = 0,$$

avec

$$\chi^-(x',t) \equiv e^{is(t)}\,\partial'_\mu A^-_\mu(x')\,e^{-is(t)}$$

$s(t)$ au lieu d'être du premier ordre en e comme en théorie locale, est un développement selon les puissances de e :

$$s(t) = s_1(t) + s_2(t) + \ldots + s_n(t) + \ldots.$$

De même que le nouvel hamiltonien

$$H' = e^{-is(t)}\,H\,e^{is(t)} + (\partial_4 e^{-is(t)})\,e^{is(t)} = H'_1 + H'_2 + \ldots + H'_n + \ldots$$

où

$$H'_n = \dot{s}_n + i[s_{n-1},\,H] + \frac{i^2}{2!}\sum_{i=1}^{n-2}[s_i,\,[s_{n-1-i},\,H]] + \ldots$$
$$+ \frac{i}{2!}\sum_{i=1}^{n-1}[s_i,\,\dot{s}_{n-i}] + \frac{i^2}{3!}\sum_{\substack{i+j+k=n\\ i,j,k=1}}^{n-2}[s_i,\,[s_j,\,\dot{s}_k]] + \ldots.$$

Montrons maintenant que par un choix convenable de $s(t)$, la série $H'_1 + H'_2 + \ldots + H'_n + \ldots$ peut se réduire aux deux premiers termes ($H'_j = 0$, $j \geq 3$) et que par suite le cas non local ne diffère du cas local que par le remplacement du courant local $j_\mu(x) = \bar{\Psi}(x)\gamma_\mu\Psi(x)$ par le courant non local $Q_\mu(x)$:

$$Q_\mu(x) = e\int_{x_0=y_0} dy\,dy'\,dy''\,dy'''\,\bar{\Psi}(y')\gamma_\mu F(y-y',\,y-y'',\,y-y''')\,\partial_4 D(x-y''')\,\Psi(y'')$$

dans l'interaction coulombienne. En effet, l'expression

$$d_4\chi^+(x', t) = \partial_4\chi^+(x', t) - [\chi^+(x'\, t), \mathrm{H}]$$

s'explicite en

$$d_4\chi^+(x', t) = (\partial_4\, e^{is(t)})\, \partial'_\mu \mathrm{A}^+_\mu(x')\, e^{-is(t)} + e^{is(t)}\, \partial'_\mu \mathrm{A}^+_\mu(x')\, \partial_4\, e^{-is(t)}$$
$$- e^{is(t)}\, \partial'_\mu \mathrm{A}^+_\mu(x')\, e^{-is(t)}\, \mathrm{H} + \mathrm{H}\, e^{is(t)}\, \partial'_\mu \mathrm{A}^+_\mu(x')\, e^{-is(t)}.$$

Multiplions les deux membres, à gauche par $e^{-is(t)}$ et à droite par $e^{is(t)}$, nous avons

$$e^{-is(t)}\, d_4\chi^+(x', t)\, e^{is(t)} = e^{-is(t)}\, (\partial_4\, e^{is(t)})\, \partial'_\mu \mathrm{A}^+_\mu(x') + \partial'_\mu \mathrm{A}^+_\mu(x')\, (\partial_4\, e^{-is(t)})\, e^{is(t)}$$
$$- \partial'_\mu \mathrm{A}^+_\mu(x')\, e^{-is(t)}\mathrm{H}\, e^{is(t)} + e^{-is(t)}\mathrm{H}\, e^{is(t)}\, \partial'_\mu \mathrm{A}^+_\mu(x').$$

Comme $-(\partial_4\, e^{-is(t)})\, e^{is(t)} = e^{-is(t)}\, (\partial_4\, e^{is(t)})$,

$$e^{-is(t)}\, d_4\chi^+(x', t)\, e^{is(t)} \equiv [\mathrm{H}', \partial'_\mu \mathrm{A}^+_\mu(x')].$$

Ainsi $d_4\, \chi^+(x', t) = 0$ entraîne $[\mathrm{H}', \partial'_\mu \mathrm{A}^+_\mu(x')] = 0$.

Si l'on prend [1] :

$$(1)\quad \begin{cases} s_1(t) = -i \displaystyle\int d\vec{x}\, \mathrm{Q}^4(x)\, \partial_4^{-1}\mathrm{A}_4(x), \\ s_2(t) = \displaystyle\int^t d\vec{x}'\, dx\, \frac{1}{2}[\mathrm{Q}_4(x), \mathrm{Q}_\mu(x')]\left\{\partial_4^{-1}\mathrm{A}_4(x), -\frac{1}{2}\partial'_\mu\, \partial'^{-1}_4\mathrm{A}_4(x') + \mathrm{A}_\mu(x')\right\}. \end{cases}$$

On vérifie aisément que

$$[\mathrm{H}'_1, \partial'_\mu \mathrm{A}^+_\mu(x')] = 0 \qquad \text{et} \qquad [\mathrm{H}'_2, \partial'_\mu \mathrm{A}^+_\mu(x')] = 0,$$

avec

$$\mathrm{H}'_1 = \mathrm{H} + \dot{s}_1 = -\int d\vec{x}\, \mathrm{Q}^\mu(x)\, (\mathrm{A}_\mu(x) - \partial_\mu\, \partial_4^{-1}\mathrm{A}_4(x)),$$

$$\mathrm{H}'_2 = \dot{s}_2 - i[s_1, \mathrm{H}] - \frac{i}{2}[s_1, \dot{s}_1] = \frac{1}{8\pi}\int d\vec{x}\, d\vec{x}'\, \frac{\mathrm{Q}_4(x)\, \mathrm{Q}_4(x')}{|\vec{x} - \vec{x}'|}.$$

Pour que $[\mathrm{H}'_n, \partial'_\mu\, \mathrm{A}^+_\mu(x')] = 0$ $(n \geqq 3)$ il suffit alors de prendre s_n solution de l'équation :

$$(2)\quad \dot{s}_n = i[s_{n-1}, \mathrm{H}] - \frac{i^2}{2\,!}\sum_{i=1}^{n-2}[s_i, [s_{n-1-i}, \mathrm{H}]] + \ldots$$
$$+ \frac{i}{2\,!}\sum_{i=1}^{n-1}[s_i, \dot{s}_{n-i}] - \frac{i^2}{3\,!}\sum_{\substack{i+j+k=n\\ i,j,k=1}}^{n-2}[s_i, [s_j, \dot{s}_k]] + \ldots.$$

Comme $[\mathrm{H}'_j, \partial'_\mu\, \mathrm{A}^+_\mu(x')] = 0$ quel que soit j, on a

$$[\mathrm{H}', \partial'_\mu \mathrm{A}^+_\mu(x')] = 0, \qquad \text{c'est-à-dire} \quad d_4\chi^+(x', t) = 0.$$

En résumé : Si l'on prend pour s_1 et s_2 les expressions (1) et pour les autres $s_j\,(j \geqq 3)$ les expressions (2), on a $d_4\, \chi^+(x', t) = 0$ et H' se réduit à la somme de $\mathrm{H}'_1 + \mathrm{H}'_2$.

(1) E. ARNOUS, *J. Phys. Rad.* (*Lettre*), 22, 1961, p. 326.

(2) JAUCH-ROHRLICH, *The Theory of photons and electrons*, Addison-Wesley, Cambridge, 1955, p. 99-100.

PHYSIQUE QUANTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Sur le calcul des fonctions d'onde de vibration des systèmes* OH...O *liés par liaison hydrogène.* Note (*) de MM. **Jack Phillips** et **Savo Bratož**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les molécules contenant des liaisons hydrogène présentent dans leurs spectres infrarouges de nombreuses anomalies, surtout dans les bandes qui sont associées aux vibrations du groupe AH...B. Les théories récentes ([1]) à ([4]) relient ce comportement spectral peu habituel à la forme particulière de la surface d'énergie caractéristique de la liaison hydrogène; cette surface serait très anharmonique et comporterait dans certains cas deux minimums. Les théories « anharmoniques » sont parfois critiquées ([5]); elles se prètent à des critiques d'autant plus facilement qu'elles sont toutes de nature qualitative. Une étude quantitative du comportement spectral d'un système typique tel que le système OH...O, paraît dans ces conditions souhaitable. Cependant, une telle étude se heurte à de nombreuses difficultés :

1° Un calcul *a priori* des énergies électroniques d'un complexe lié par liaison H n'a pas, jusqu'à présent, été réalisé; par contre, une expression empirique a été proposée ([6]).

2° La fonction moment polaire nécessaire pour l'étude du spectre infrarouge est totalement inconnue.

3° Si la surface de potentiel est très anharmonique, les fonctions de vibration ne peuvent pas être exprimées sous la forme close, ce qui rend le calcul difficile.

Dans cette Note, nous décrirons une méthode de calcul des fonctions de vibration et une partie des résultats obtenus, en l'appliquant au potentiel V_{REID} ([6]) (points 1° et 3° ci-dessus); dans une publication suivante nous essaierons de construire les spectres théoriques des systèmes OH...O et OD...O (*voir* le point 2° ci-dessus).

Tableau I.

OH...O. D = 13,949 kcal/mole.

	Ψ_{00}.	Ψ_{01}.	Ψ_{10}.	Ψ_{02}.	Ψ_{11}.	Ψ_{03}.		$\frac{E_i - E_0}{hc}$ (cm^{-1}).	Désignation approchée.
Φ_0.......	−0,9655	−0,2056	−0,1181	−0,0196	−0,0724	−0,0405	+...	–	–
Φ_1.......	0,2117	−0,8281	−0,0985	−0,4392	−0,0656	−0,1560	+...	925	1 $\nu_{(H...O)}$
Φ_2.......	0,1031	−0,1939	−0,6687	0,3675	−0,1735	0,3894	+...	1575	1 ν_{OH} + combinaisons
Φ_3.......	−0,0341	−0,4033	−0,5161	0,2707	−0,2316	0,4347	+...	1768	1 ν_{OH} + combinaisons
Φ_4.......	0,0258	−0,0639	0,2663	0,1604	−0,0986	0,0394	+...	2035	1 ν_{OH} + combinaisons

Les premiers termes du développement des fonctions Φ_i en série des fonctions harmoniques $\Psi_{st} = \chi_s(r_{OH})\,\chi_t(r_{H...O})$. La dernière colonne indique la nature de l'état i.

Les systèmes considérés sont les systèmes linéaires OH...O et OD...O. Seuls, les vibrateurs ν_{OH} et $\nu_{H...O}$ (ou ν_{OD} et $\nu_{D...O}$) ont été traités explicitement avec l'énergie V_{REID} comme énergie d'interaction; ceci confère à cette théorie le caractère d'un modèle. L'équation de base prend, en coordonnées de valence, la forme suivante :

$$(1)\quad \begin{aligned} H\Phi_i &= (T_N + V_{REID})\Phi_i \\ &= \Big\{ -\frac{h^2}{8\pi^2}\left[\left(\frac{1}{m_1}+\frac{1}{m_2}\right)\left(\frac{\partial^2}{\partial r_1^2}+\frac{\partial^2}{\partial r_2^2}\right)-\frac{2}{m_1}\frac{\partial^2}{\partial r_1\,\partial r_2}\right] \\ &\quad + D\left(1-e^{-\frac{n(r_1-r_0)^2}{2r_1}}\right) + CD\left(1-e^{-\frac{n(r_2-r_0)^2}{2Cr_2}}\right) - \frac{259,5}{(r_1+r_2)^6} \\ &\quad + 7,87.10^6\, e^{-5,0(r_1+r_2)} \Big\} \Phi_i = E\Phi_i. \end{aligned}$$

Dans cette équation, m_1 et m_2 sont respectivement les masses des atomes H (ou D) et O; r_1 est la distance momentanée entre les atomes O et H des systèmes OH et r_2 celle entre les atomes H et O; D, r_0 et C sont les paramètres de l'expression V_{REID}. Le paramètre C différencie, en particulier, les liaisons H entre elles en imposant la distance R (o, o) d'équilibre. Le potentiel V_{REID} est extrêmement anharmonique; ceci est facilement visible si l'on compare la fonction V_{REID} totale avec sa composante V^{H}_{REID} harmonique. La méthode de solution de l'équation (1) qu'on a adoptée ici consiste à présenter Φ_i comme une combinaison linéaire de N fonctions harmoniques Ψ_s solutions de l'équation harmonique associée à l'équation (1) :

$$(2)\qquad (T_N + V^{H}_{REID})\Psi_s = E^{H}_s \Psi_s; \qquad \Phi_i = \sum_{s=1}^{N} d_{is}\Psi_s,$$

V^{H}_{REID} est la partie harmonique de V_{REID}. Les coefficients d_{is} et les énergies E_i sont obtenues en résolvant une équation séculaire d'ordre N. Pour $N \to \infty$, la fonction Φ_i tend vers la solution exacte. Comme l'anharmonicité est grande, un grand nombre de fonctions Ψ_s a dû être introduit dans le calcul (N entre 20 et 25); ceci a rendu l'emploi des techniques de calcul automatique inévitable. La solution de l'équation harmonique (1) ne présente pas de difficulté. Pour calculer les éléments de matrice $H_{st} = \langle \Psi_s | H | \Psi_t \rangle$, il est commode de développer la fonction V_{REID} en série de Taylor, ce qui amène le calcul des H_{st} à des intégrations connues. Dans ce développement, on a négligé les termes qui apportent des contributions négligeables aux éléments de matrice; en pratique, il fallait tenir compte des termes jusqu'à la puissance 6. Un programme a été établi pour le calcul sur l'ordinateur I. B. M. 7090. Les fonctions d'onde et les énergies obtenues sont données pour un des cas traités dans la tableau I. Les solutions approchées sont probablement, pour les états les plus bas, assez proches des solutions exactes de l'équation (1); la qualité des solutions

approchées diminue rapidement avec l'excitation. Les conclusions suivantes peuvent être tirées de cette étude :

1° L'anharmonicité joue un rôle très important se manifestant aussi bien sur la forme des fonctions d'onde (mélange important des fonctions harmoniques) que sur la répartition des niveaux d'énergie (irrégularité apparente).

2° Les niveaux excités les plus bas correspondent aux vibrations du pont H (niveaux de Gross).

3° Les niveaux excités plus élevés ont un caractère très complexe et donnent naissance à des transitions multiples; l'ensemble des bandes ainsi créées forme ce qu'on appelle la bande complexe $1\ \nu_{OH}$.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) E. R. LIPPINCOTT et R. SCHRODER, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1009.
(2) H. L. FRISCH et G. L. VIDALE, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 982.
(3) S. BRATOŽ et D. HADŽI, *J. Chem. Phys.*, 17, 1957, p. 991.
(4) N. SHEPPARD, *Hydrogen Bonding*, Pergamon Press, New-York, 1959, p. 85.
(5) G. C. PIMENTEL et A. L. MCCLELLAN, *The Hydrogen Bond.*, San Francisco, 1960, p. 246.
(6) C. REID, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 182.

ACOUSTIQUE. — *Étude expérimentale d'un champ ultrasonore aux environs d'un quartz émetteur. Procédé de réglage de ce transducteur.* Note (*) de MM. **Norbert Segard**, **Jean Pouliquen** et **Gérard Posselle**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

A l'aide d'une sonde piézoélectrique décrite dans un Mémoire précédent (1) on explore les champs ultrasonores aux environs du quartz émetteur (générateur de la S.C.A.M. type L). L'étude des courbes isophones est faite en vue :
1° de déceler les défauts de parallélisme entre le quartz émetteur et son électrode d'alimentation afin de les corriger; 2° de vérifier finalement la perfection du réglage.

Dans une Note précédente (2), nous avons décrit la réalisation d'une sonde piézoélectrique construite en vue de l'exploration des champs ultrasonores. Cette sonde, légèrement modifiée par l'adjonction d'un détecteur afin d'augmenter la stabilité des mesures, nous a servi à prospecter les champs ultrasonores produits par un projecteur de la S. C. A. M. type L. afin de vérifier leur symétrie axiale et de l'améliorer, le cas échéant.

Les champs sont mesurés à proximité du quartz afin d'éviter au maximum les phénomènes de diffraction du faisceau ultrasonore.

La sonde s'adapte sur un dispositif mécanique permettant l'étude de ce champ à tous les niveaux et dans tous les méridiens.

Cette étude présentait deux difficultés :

a. l'apparition de bulles d'air dans le liquide perturbait les mesures en isolant le quartz récepteur du faisceau ultrasonore. Il nous a fallu travailler avec une eau préalablement dégazée sous vide;

b. la modulation du faisceau ultrasonore par les phénomènes de cavitation et les mouvements de convection rendait très instable la lecture des tensions H. F. Cet obstacle a été éliminé par une détection suivie d'un filtrage par une cellule R. C. à grande constante de temps.

Les mesures sont effectuées tous les demi-centimètres dans quatre directions formant entre elles des angles de 45°.

La distance sonde-quartz émetteur est maintenue sensiblement constante et ajustée de telle façon que la sonde indique un maximum de tension (ondes stationnaires).

Pour déceler les défauts éventuels de symétrie axiale, nous avons reporté les résultats des mesures sur un plan représentant le quartz aux points correspondants.

Les courbes qui joignent les points où le champ a la même intensité forment la carte des « isophones ».

Nous effectuons tout d'abord une série de mesures à la distance d_0 ($d_0 = 0,6$ mm) optimale de l'électrode E au quartz pour avoir le geyser maximal (*fig.* 1). Le champ présente une faille importante suivant la direction DD′.

Nous nous proposons, par variation de la distance d autour de d_0, d'étudier alors les déformations de cette carte d'isophones.

Si $d_1 = d_0 - 0{,}05$ mm $= 0{,}55$ mm (*fig.* 2), le champ se déplace de gauche à droite suivant la direction D′D.

Fig. 2. Fig. 3.

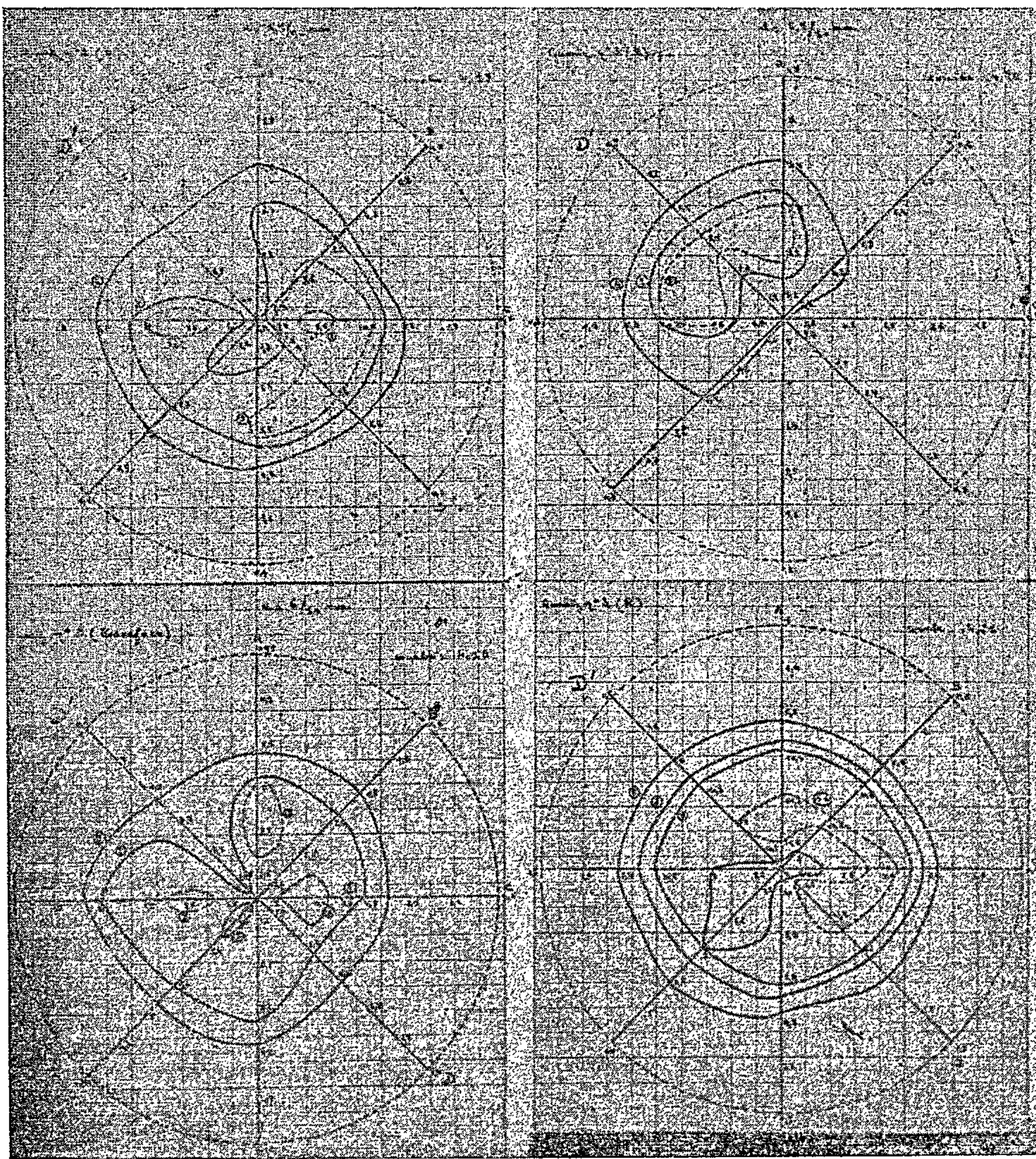


Fig. 1. Fig. 4.

Si $d_2 = d_0 + 0{,}05$ mm $= 0{,}65$ mm (*fig.* 3), le champ se déplace de droite à gauche suivant la direction DD′.

Ces deux dernières représentations montrent que, lorsque la distance d augmente, le geyser (ou les régions de maximum) se déplacent de la droite vers la gauche, c'est-à-dire que le piston E n'est pas parallèle au quartz.

Un raisonnement simple, à partir d'une distance d optimale dans le cas où l'électrode E et le quartz seraient parallèles, montre en considérant

les trois cartes précédentes que le piston est incliné vers la droite. En estimant qu'à d_0 le champ est convenable, nous pouvons en déduire le réglage à effectuer autour de la direction BB′ dont les potentiels restent toujours bien répartis.

Ce réglage réalisé, nous obtenons la carte de la figure 4 où les isophones sont approximativement circulaires.

Nous pouvons donc résumer cette étude en proposant une méthode de réglage du parallélisme piston-quartz.

Après l'obtention d'un parallélisme approché par un moyen mécanique, il faut :

a. relever trois cartes à d_0, $d_1 < d_0$ et $d_2 > d_0$;

b. suivant leurs déformations, estimer l'inclinaison de l'électrode H. F. par rapport au quartz;

c. en déduire le redressement à opérer en agissant sur les vis de fixation et vérifier son efficacité par une quatrième carte.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) N. SEGARD et J. POULIQUEN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 327.

(2) N. SEGARD, M[lle] J. CASSETTE et F. COCQUEREZ, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 873.

(Laboratoires de la Faculté Libre des Sciences de Lille et de l'Institut Supérieur d'Électronique du Nord, I.S.E.N.)

ULTRASONS. — *Étude de l'apparition et du développement de la cavitation dans les liquides soumis à des ultrasons, à l'aide d'un thermocouple.* Note (*) de MM. **Maurice Degrois** et **Berdj Badilian**, présentée par M. Jean Lecomte.

La méthode est basée sur l'utilisation d'un thermocouple mesurant l'intensité ultrasonore dans un liquide soumis à des ultrasons. L'énergie ultrasonore dégradée en chaleur dans le polythène (soudure chaude), proportionnelle à l'intensité US, subit des variations importantes, lors du développement de la cavitation. De l'analyse des enregistrements de $I = f(P)$, on peut déduire : *a.* le seuil de cavitation; *b.* le développement de la cavitation; *c.* la valeur relative de l'absorption en l'absence et en présence de la cavitation de gaz et de la cavitation de vapeur, etc.

Introduction. — L'utilisation d'un thermocouple pour relever les diagrammes de rayonnement d'un transducteur ultrasonore irradiant un liquide est ancienne. Jusqu'ici cependant le thermocouple n'avait pas été appliqué à l'étude : *a.* du seuil de cavitation; *b.* du développement de la cavitation; *c.* de l'absorption relative d'énergie ultrasonore engendrée par les bulles dans la cavitation de gaz et la cavitation de vapeur; *d.* des résonances de bulles qui apparaissent à certaines puissances ultrasonores; *e.* de la valeur de la puissance US correspondant au passage de la cavitation de gaz à la cavitation de vapeur ([1]), etc.

Par la méthode de la mesure de la pression de radiation, on a vérifié que les courbes $I = f(P)$ obtenues, étaient bien semblables à celles établies à l'aide du thermocouple. Cette constatation établissait la validité de la méthode décrite ci-dessous et celle des résultats.

La méthode est basée sur l'utilisation du thermocouple et l'analyse des enregistrements de I en $f(P)$ par exemple, pour des conditions physiques différentes : nature et volume des solutions, température, pression, etc.

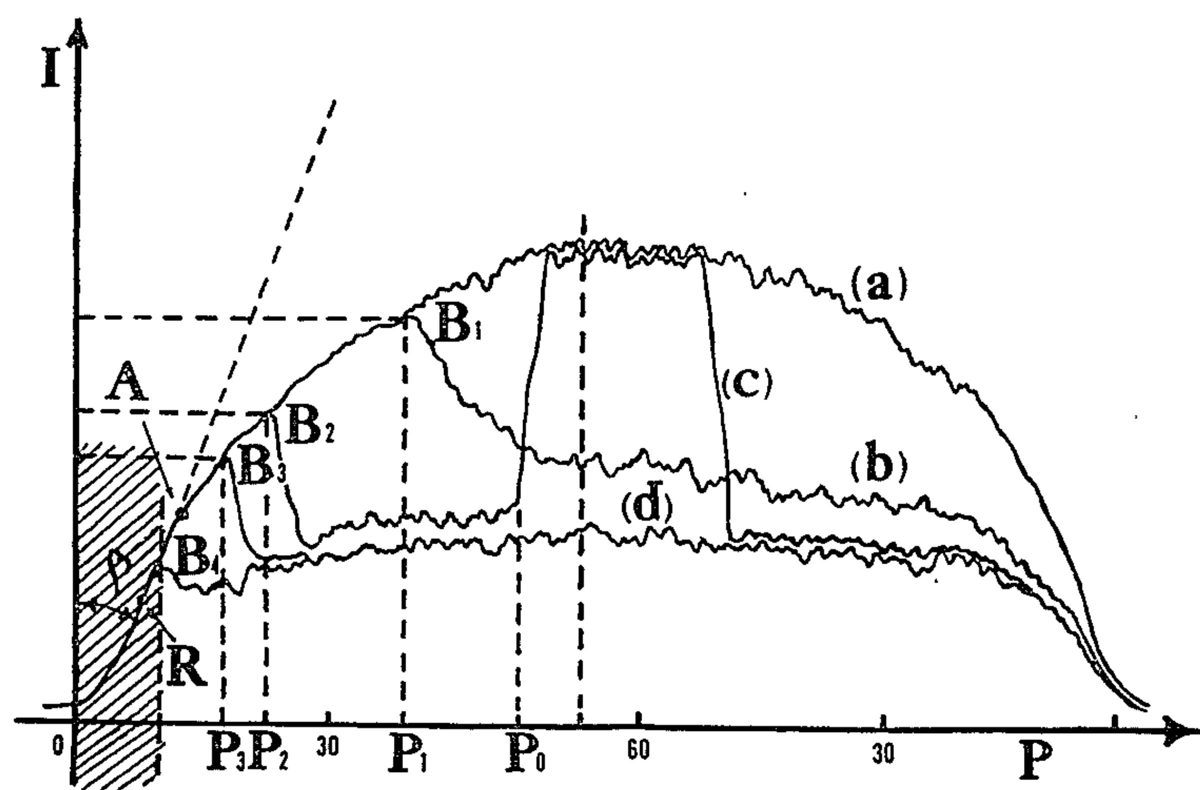
Conditions des expériences et méthode. — On utilise un générateur ultrasonore de $F = 1$ MHz dont la puissance est variée linéairement de 0 à 60 W en 2 mn, puis de 60 W à 0 dans le même temps. La surface émettrice du transducteur de 12 cm² rayonne dans une cuve parallélipipédique de volume de 200 cm³. Pendant les traitements, la température moyenne du liquide est de 25°C ± 1°. La mesure de l'intensité ultrasonore est faite par thermocouple cuivre-constantan à deux soudures et la f. é. m. instantanée, développée à ses bornes, est enregistrée en continu, en fonction de la puissance ultrasonore.

Les enregistrements rapportés ici concernent un volume d'eau de 150 cm³. Pour limiter l'étude : *a.* le thermocouple est placé seulement au centre du volume de liquide; *b.* les facteurs physiques sont réduits uniquement à l'influence du volume de gaz au sein du liquide. On simplifie encore l'étude de l'influence du volume de gaz sur la relation de $I = f(P)$ en dégazant le liquide complètement, avant tout traitement. En effet, au cours

des traitements ultrasonores successifs de ce volume de liquide, son regazage par le geyser s'opère progressivement à la pression atmosphérique. Les enregistrements de l'intensité ultrasonore permettent alors l'analyse des effets du volume de gaz sur l'évolution de la cavitation.

Résultats. — On montre sur quelques enregistrements (*fig.*), les possibilités d'études offertes par la méthode, dans le cas précisé ci-dessus qui sert d'exemple :

1° Le premier enregistrement de $I = f(P)$ pour l'eau dégazée est représenté par le diagramme (*a*). Il précise que : *a.* au-dessous du seuil de cavitation « mesurable » (point A), on obtient une relation linéaire de I à P,



Variation de l'intensité ultrasonore (I) en fonction de la puissance ultrasonore (P), exprimée en watts, pour différentes valeurs croissantes du volume de gaz dans le liquide.

(*a*) Essai I (traitement US, aussitôt après le dégazage).
(*b*) » II (traitement US, aussitôt après l'essai I).
(*c*) » III (traitement US, aussitôt après l'essai II, passage à P_0, de la cavitation de gaz à la cavitation de vapeur).
(*d*) » VII (traitement US, aussitôt l'essai VI, formes définitives).
(R, seuil réel de la cavitation de gaz; A, seuil mesurable de la cavitation de gaz; B, seuil visible de la cavitation de gaz; P_0, seuil de la cavitation de vapeur.)

et que l'angle β, formé par le tracé de l'enregistrement et l'axe de l'intensité, est alors une fonction croissante du coefficient d'absorption du liquide seul; *b.* quand ce seuil de cavitation est atteint, la valeur de l'angle β croît en fonction du développement de la cavitation. La relation de I à P n'est plus linéaire mais logarithmique.

Pour l'interprétation des enregistrements, on distinguera encore : *a. le seuil réel de cavitation* (point R). Il correspond à la formation des premières bulles dans le liquide, et n'est déterminable qu'approximativement. Il dépend principalement de la nature du liquide et des noyaux de cavitation qu'il contient; *b. le seuil mesurable de cavitation* (point A). Il est obtenu par diverses méthodes plus ou moins sensibles : bruit de

cavitation, effets physicochimiques, intensité, etc. Il dépend de la valeur et de l'évolution de la cavitation, par conséquent du volume de gaz dans le liquide.

2° Le deuxième enregistrement de $I = f(P)$ du liquide légèrement regazé par le premier traitement est représenté par le diagramme (*b*). Ce dernier montre que la cavitation gazeuse se développe rapidement après le point A, et à $P_1 = 35$ W (point B_1), entraîne une absorption importante de l'énergie ultrasonore sous l'effet d'une rupture de résonance entre les bulles formées qui provoque leur visibilité (*seuil de cavitation visible*). Cette absorption est traduite par une diminution de l'intensité ultrasonore, la puissance ultrasonore restant cependant croissante.

3° Au troisième traitement du liquide, l'enregistrement $I = f(P)$ est donné par le diagramme (*c*). Il montre que : *a.* au seuil visible de cavitation (point B_2) l'absorption de l'énergie ultrasonore est soudaine (apparition d'un pic), et se manifeste à une puissance US plus faible; *b.* pour un volume particulier de gaz dans le liquide, on obtient, à partir d'une certaine puissance ultrasonore P_0, le passage de la cavitation de gaz à la cavitation de vapeur, sous l'effet additif d'une nouvelle résonance entre les bulles de vapeur formées (*seuil de cavitation de vapeur*) (²).

4° En augmentant encore le nombre de traitements successifs (4-5 ou plus), suivant les conditions de traitement : nature des solutions, volume, etc., on observe : *a.* le développement accru de la cavitation à chaque étape supplémentaire vers l'équilibre en gaz du liquide, le volume de gaz augmentant. Après un certain nombre de traitements, les points B se confondent pratiquement avec le point A qui s'approche à son tour du seuil réel (R), jusqu'à une valeur déterminée par le seuil de regazage [diagramme (*d*)]; *b.* des formes définitives alternées avec pic et sans pic, avec des stades intermédiaires décroissants (entre B_3 et B_4) dans la hauteur du pic. Cette hauteur serait inversement fonction de la vitesse de développement de la cavitation qui dépend du volume de gaz dans la solution. On pourrait montrer que la variation du volume de gaz dans la solution en fonction du temps, au cours des traitements successifs, est représentée par une courbe de relaxation en dents de scie.

Conclusion. — La cavitation ultrasonore dans les liquides soumis à des conditions diverses peut donc, du moins dans certaines limites, être étudiée à l'aide des enregistrements de l'intensité US et du thermocouple, et nous avons montré l'intérêt des analyses qu'on peut effectuer.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(¹) M. DEGROIS et B. BADILIAN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 231.

(²) M. DEGROIS et B. BADILIAN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1213.

(*Laboratoire de Physiologie acoustique, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Sur un effet de conversion directe de la chaleur en électricité.* Note (*) de M. **Siegfried Klein**, présentée par M. Francis Perrin.

Dans un travail précédent ([1]) nous indiquons que l'apparition d'une force électromotrice avait probablement son origine dans une mince couche gazeuse entourant l'électrode froide.

Dans la Note présente on donne les résultats expérimentaux de mesure de la température électronique et de la conductivité électronique au voisinage immédiat de la paroi froide. Ces résultats confirment l'hypothèse citée en ([1]).

Dans deux Notes précédentes ([2]) nous avons décrit certaines expériences relatives à l'obtention d'une force électromotrice à partir de vapeurs ionisées condensables.

Nous avons mentionné dans une publication récente ([1]) qu'une mince couche gazeuse semble se former autour de l'électrode froide où cette force électromotrice prend naissance.

De nouvelles expériences ont permis de vérifier l'existence de cette couche de vapeur, qui est à l'origine de la dissymétrie engendrant l'apparition de la force électromotrice. Un fort abaissement de la température électronique ainsi que de la conductivité à l'intérieur de cette couche a pu être mis en évidence. Cette couche ne se forme qu'en présence de certains types de vapeurs ionisées (mercure, cæsium, eau). Les mesures expéri-

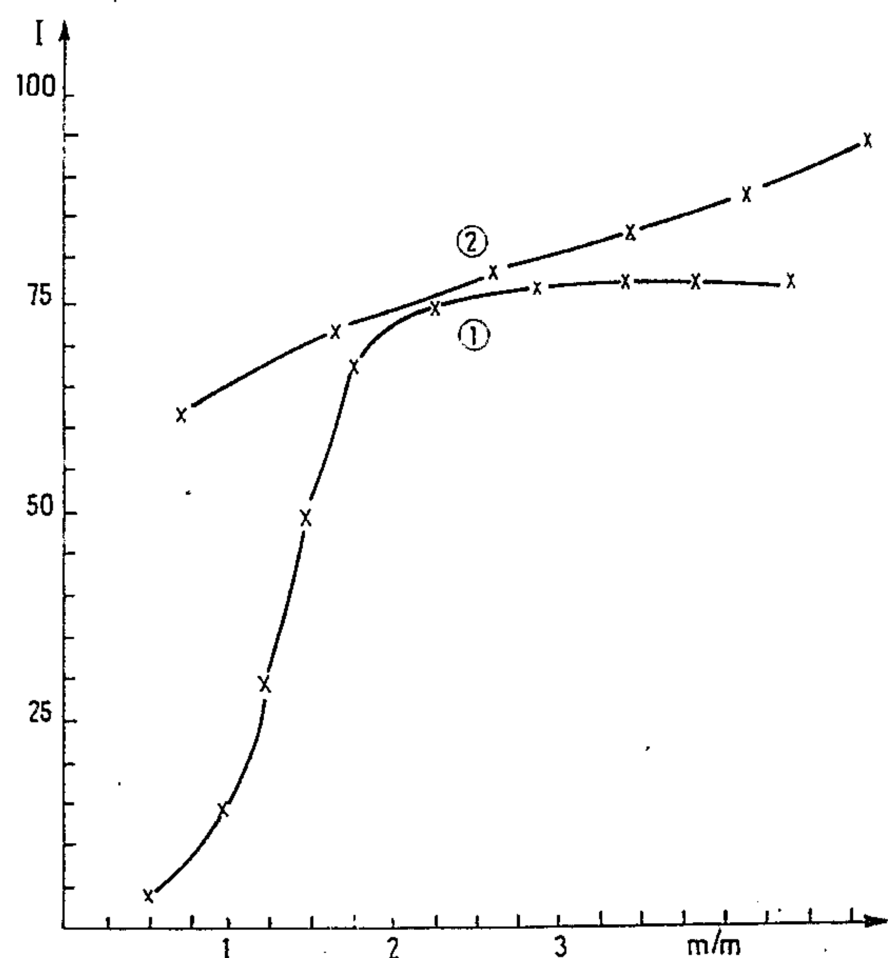


Fig. 1.

Courbe 1. — Vapeur de mercure. Pression : 2.10^{-1} mmHg.
Température de l'électrode froide : +20°C.

Courbe 2. — Hélium. Pression : 2.10^{-1} mmHg.
Température de l'électrode froide : +20°C.

mentales de conductivité électrique et de température électronique dans l'épaisseur de cette couche sont portées sur les figures 1 et 2.

Sur la figure 1 on a représenté la variation de la conductivité électrique en fonction de la distance à l'électrode froide dans le cas du mercure (courbe 1) et pour l'hélium (courbe 2). On constate la chute brutale de conductivité au voisinage de la paroi pour la vapeur de mercure.

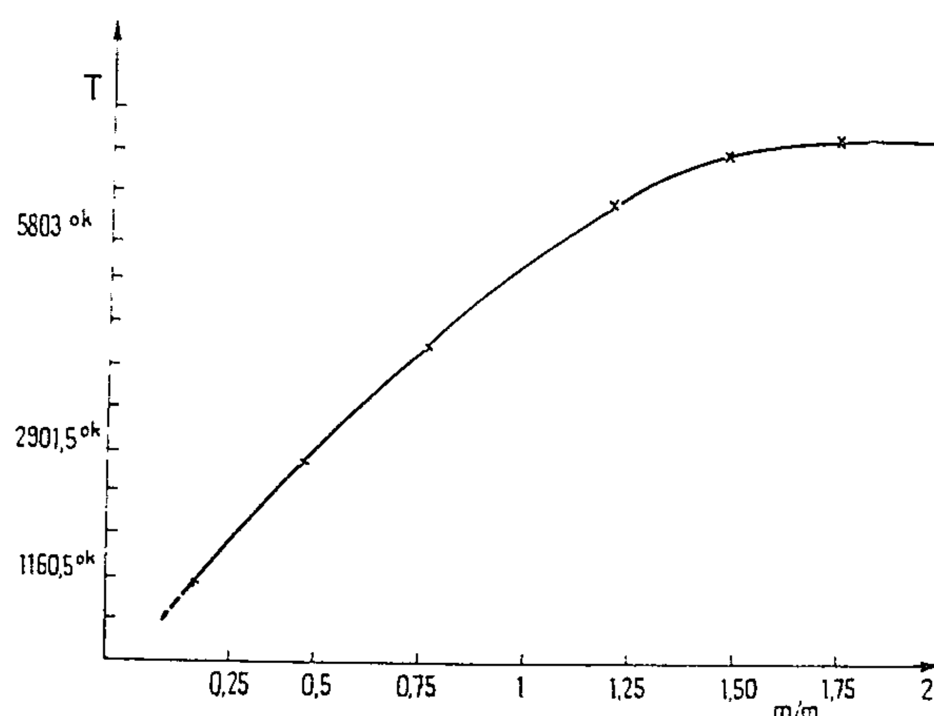


Fig. 2.
Pression : 75 cmHg. Température de l'électrode froide : +20°C.
Gaz : résidu de combustion du gaz d'éclairage dans l'air.

La figure 2 représente la température électronique en fonction de la distance à la paroi froide. Ces mesures sont effectuées au moyen d'une sonde de Langmuir dans le cas d'une flamme de gaz d'éclairage. Le fait d'introduire une sonde de dimension voisine de celle de l'épaisseur de la couche doit perturber notablement les mesures; néanmoins, elles mettent nettement en évidence une décroissance brutale de la température électronique près de la paroi froide, qui ne se produit que dans le cas des vapeurs condensables, comme il a été dit plus haut.

La force électromotrice observée entre l'électrode chaude et l'électrode froide semble donc être due à la différence des températures électroniques au voisinage des deux électrodes, les polarisations de celles-ci par rapport au gaz ionisé étant différentes.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) S. KLEIN, *Proceedings of the Fifth International Conference on Ionization Phenomena in Gases*, Munich, 28 August-1 september 1961.

(2) S. KLEIN, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 657; S. KLEIN, *Ibid.*, 251, 1960, p. 2492.

MAGNÉTISME. — *Action des électrons de conduction sur l'aimantation des métaux ferromagnétiques du groupe du fer.* Note de M. **André Bassompierre**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons étudié l'action des électrons de conduction sur l'aimantation des métaux ferromagnétiques du groupe du fer. De même que dans la théorie de Stoner [1] nous avons supposé que l'énergie E des électrons ferromagnétiques appartient à une bande ($E_0 \leqq E \leqq E_0 + D$, densité d'état $g(E)$, niveau de Fermi E_1) et sont soumis à un champ moléculaire λM (M aimantation par unité de volume). D'après la théorie de Slater [2] ce champ peut résulter d'une interaction d'échange à l'intérieur des ions. Nous admettons seulement que le champ n'est pas déterminé par un échange indirect ; la valeur de λ intervenant dans la théorie de Stoner est la valeur renormalisée contenant implicitement cet échange indirect. L'énergie ε des électrons de conduction appartient à une bande [$\varepsilon_0 \leqq \varepsilon \leqq \varepsilon + \Delta$, densité d'état $\gamma(\varepsilon)$, niveau de Fermi ε_1]. Il existe entre ces deux catégories d'électrons une interaction d'échange V. Soit $a^{\star}_{E+}$ l'opérateur de création d'un électron d'énergie E et de spin + (de même $\alpha^{\star}_{\varepsilon+}$ pour les électrons de conduction). Soit μ le magnéton de Bohr. Supposons que les électrons soient soumis à un champ magnétique parallèle à Oz. Soit $A = -\mu\lambda M - \mu H$. Nous négligeons l'énergie Zeeman des électrons de conduction. L'hamiltonien de ces électrons est ainsi :

$$(1)\quad \mathcal{H} = \sum_{E\varepsilon}[(E+A)a^{\star}_{E_+}a_{E_+} + (E-A)a^{\star}_{E_-}a_{E_-} + \varepsilon(\alpha^{\star}_{\varepsilon_+}\alpha_{\varepsilon_+} + \alpha^{\star}_{\varepsilon_-}\alpha_{\varepsilon_-})]$$
$$-\sum_{EE'\varepsilon\varepsilon'}\langle E'\varepsilon'|V|E\varepsilon\rangle[a^{\star}_{E'_+}\alpha^{\star}_{\varepsilon'_+}a_{E_+}\alpha_{\varepsilon_+} + a^{\star}_{E'_-}\alpha^{\star}_{\varepsilon'_-}a_{E_-}\alpha_{\varepsilon_-}$$
$$+ a^{\star}_{E'_-}\alpha^{\star}_{\varepsilon'_+}a_{E_+}\alpha_{\varepsilon_-} + a^{\star}_{E'_+}\alpha^{\star}_{\varepsilon'_-}a_{E_-}\alpha_{\varepsilon_+} - a^{\star}_{E'_+}\alpha^{\star}_{\varepsilon'_-}a_{E_+}\alpha_{\varepsilon_-} - a^{\star}_{E'_-}\alpha^{\star}_{\varepsilon'_+}a_{E_-}\alpha_{\varepsilon_+}].$$

Soit Z la grande fonction de partition des électrons. L'aimantation est égale à $-\partial\mathcal{F}/\partial H$ où $\mathcal{F}$ est le potentiel de Gibbs, tel que $\beta\mathcal{F} = -\log Z$ ($\beta = 1/kT$). Nous avons évalué ce potentiel à l'aide de la méthode de C. Bloch et de Dominicis [3], en considérant l'interaction $\mathcal{H}'$ entre les électrons comme une perturbation que nous avons introduite jusqu'au deuxième ordre. Soit $\mathcal{H}'(u)$ la représentation d'interaction de la perturbation. $\mathcal{F}$ est ainsi égal à

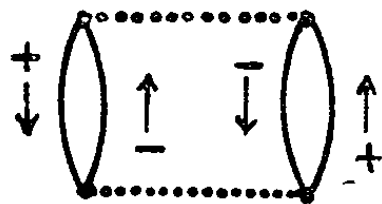
$$(2)\qquad \mathcal{F} = \mathcal{F}_0 + \frac{1}{\beta}\int_0^{\beta} du\langle\mathcal{H}'(u)\rangle - \frac{1}{\beta}\int_{\beta>u_1>u_2>0} du_1\,du_2\langle\mathcal{H}'(u_1)\mathcal{H}'(u_2)\rangle_c$$

$\langle U \rangle_c$ désigne la sommation sur les diagrammes connexes de la somme de toutes les contractions des opérateurs de U. Ce développement conduit à l'équation suivante :

$$(3)\qquad M = P_0(M) + P_1(M) + P_2(M) \qquad \left[P_r(M) = -\frac{\partial \mathcal{F}_r}{\partial H}\right]$$

$P_0(M)$ a été évalué par Stoner et Wohlfarth [1]. Soit M_c l'aimantation des électrons de conduction. Nous trouvons que $P_1(M)$ est égal à $J_{sd} N^{-1} g(E_1 - A) M_c$. J_{sd} est l'interaction d'échange entre un électron s et un électron d dans un ion; N et ν sont les nombres d'électrons ferromagnétiques et d'électrons de conduction par unité de volume. $P_1(M)$ est de l'ordre de 0,5 M_c dans le cas du nickel à 500°K. Il est donc probablement petit.

Nous trouvons que la partie la plus importante de $P_2(M)$ provient des diagrammes tels que : (*figure*).



(+ et — désignent les états de spin).

La contribution de ces diagrammes à $\mathcal{F}_2(M)$ est d'après (2) :

$$(4)\quad -\frac{1}{\beta}\frac{J_{sd}^2}{N^3}\int_0^\beta dv(\beta - v)\iiiint dE\, dE'\, d\varepsilon\, d\varepsilon'\, g(E)\, g(E')\, \gamma(\varepsilon)\, \gamma(\varepsilon')\, e^{v(E'-E+\varepsilon'-\varepsilon-2A)}$$
$$\times f(E'_-)[1 - f(E_+)]\varphi(\varepsilon')[1 - \varphi(\varepsilon)] + \text{analogue}\ (E_+ \to E_-,\ A \to -A),$$

où f et φ désignent les distributions de Fermi. Nous avons évalué cette intégrale à température assez élevée pour que $\beta\mu\lambda M < 1$. L'intégrale sur les énergies dépendent peu de v, nous l'avons remplacée par sa valeur moyenne. Nous trouvons ainsi que $P_2(M)$ est égal à p M où

$$p \sim -\beta J_{sd}^2 N^{-2} \nu g(E_1) \gamma(\varepsilon_1) \mu^2 \lambda.$$

Nous devons ensuite résoudre l'équation « self consistent » (3) pour obtenir l'aimantation. Soit M_0 la solution de $M_0 = P_0(M_0)$. En remarquant que $|M - M_0| \ll M_0$ il vient, si nous négligeons $P_1(M)$:

$$(5)\qquad M = M_0 + P_2(M_0)\left(1 - p - \frac{\partial P_0}{\partial M_0}\right)^{-1}.$$

Dans le cas du nickel nous trouvons ainsi que les électrons de conduction donnent une contribution de 3 % à 500°K. Cet effet augmente lorsque la

....

température décroît. Il équivaut, en partie, à une renormalisation du champ moléculaire. Soit $(\lambda + \delta\lambda)$ M le champ moléculaire tel que $M = P_0(\lambda + \delta\lambda, M)$ soit équivalent à (3). L'équation (5) montre que $\delta\lambda$ est égal à

$$P_2(M_0)\left(1 - \frac{\partial P_0}{\partial M_0}\right)\left(\frac{\partial P_0}{\partial \lambda}\right)^{-1}\left(1 - p - \frac{\partial P_0}{\partial M_0}\right)^{-1}.$$

(1) E. STONER, *Proc. Roy. Soc.*, A, 165, 1938, p. 372; E. WOHLFARTH, *Proc. Roy. Soc.*, A, 195, 1949, p. 434.
(2) J. SLATER, *Phys. Rev.*, 49, 1936, p. 537.
(3) C. BLOCH et DE DOMINICIS, *Nuclear Phys.*, 7, 1958, p. 459.

(*Laboratoire d'Électronique*, B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

PHYSIQUE ATOMIQUE. — *Modulation de la lumière émise lors de la résonance magnétique de niveaux atomiques excités par bombardement électronique.* Note de Mlle **Odette Nedelec** et M. **Jean-Claude Pebay-Peyroula**, transmise par M. Louis Néel.

L'observation de la résonance magnétique de niveaux atomiques excités nécessite une excitation sélective des sous-niveaux Zeeman. Cette excitation sélective peut être dans certains cas une excitation par une lumière polarisée et il a été établi que la lumière réémise lors de la résonance magnétique était partiellement modulée (1), (2).

Le bombardement par des électrons lents d'une vapeur atomique constitue une autre méthode plus générale d'excitation sélective. Un certain nombre de niveaux atomiques ont été ainsi étudiés par résonance magnétique (3), (4). Le but de la présente Note est de montrer que le phénomène de modulation de la lumière réémise est également observable dans ces conditions.

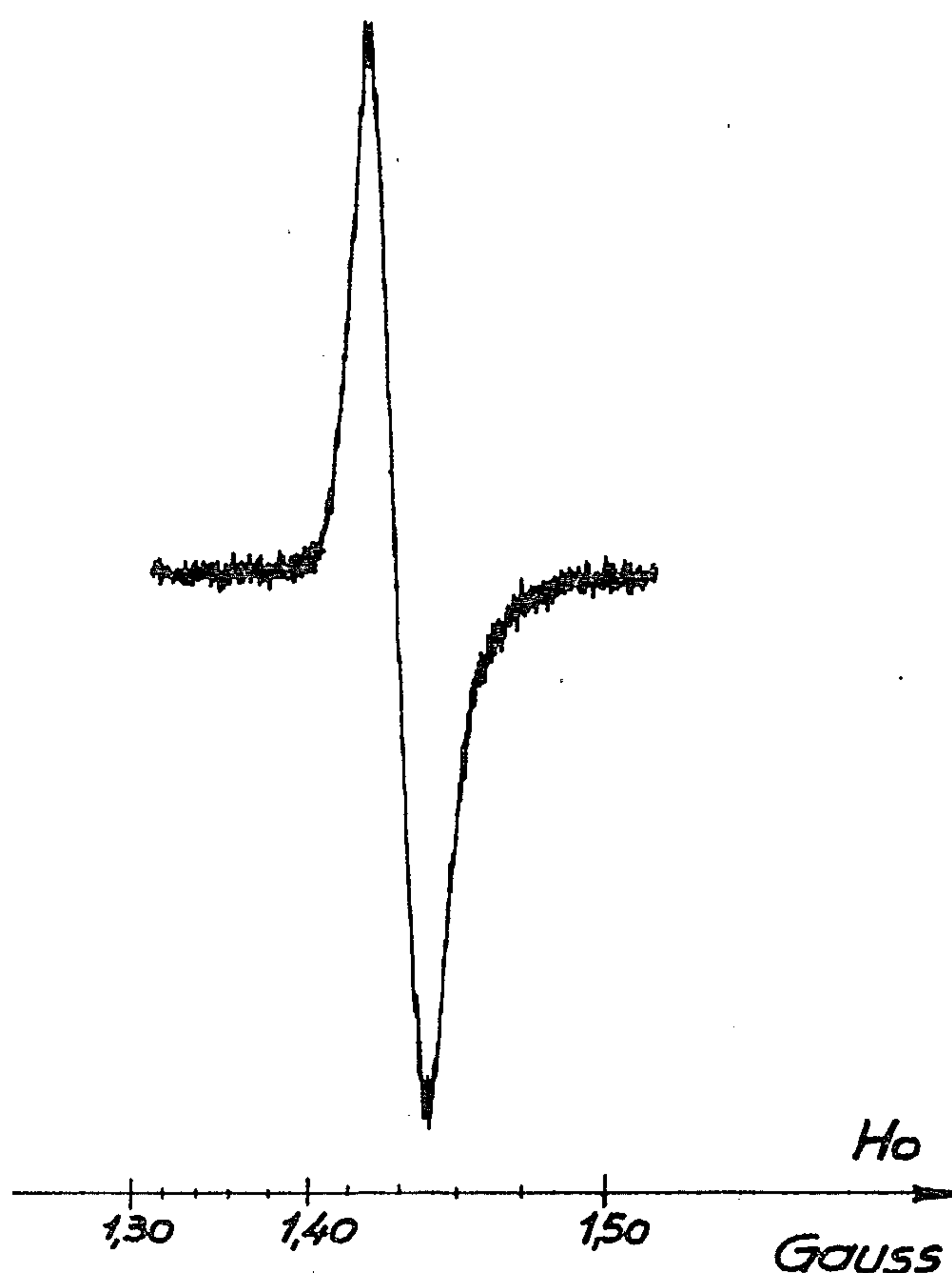
L'expérience a été faite par observation de la transition $4\,^3P_1 - 4\,^3S_0$ (3 076 Å) de l'atome de zinc, lors de la résonance magnétique du niveau 4^3P_1 étudiée précédemment (4). La durée de vie de ce niveau est très longue (3.10^{-5} s) et par suite la largeur des courbes de résonance magnétique est de l'ordre de 10^{-2} gauss. La résonance peut donc facilement être étudiée en champ H_0 faible et l'expérience décrite a été faite dans un champ $H_0 = 1{,}43$ gauss correspondant à une fréquence $\omega_0 = 3$ MHz du champ oscillant H_1, ce qui permet de détecter sans difficulté expérimentale la modulation de la transition $4^3P_1 - 4^3S_0$. Le photomultiplicateur est associé à un amplificateur à bande étroite et une modulation du champ magnétique H_0 ou une modulation en onde carrée du champ H_1 à une fréquence de 25 Hz permet d'observer le signal à l'aide d'une détection de phase.

L'observation étant faite dans la direction perpendiculaire au champ H_0 une modulation importante de la composante σ apparaît dont la fréquence est $2\,\omega_0$ (*figure*). Aucune modulation n'est observée sur la composante π. De même aucun phénomène de modulation n'apparaît, à la fréquence ω_0. Ces résultats sont en accord avec ceux de Dodd (1) et leur interprétation est très analogue. Notons que la géométrie de la cellule à bombardement électronique ne permet pas l'observation dans la direction du champ H_0 ou dans une direction faisant un angle de 45° avec H_0.

La largeur en fréquence du phénomène de modulation est très étroite et de l'ordre d'une dizaine de kilocycles. Nous pouvons ainsi distinguer ce signal d'un signal parasite beaucoup moins intense provenant de la détection

par l'intermédiaire du spectre de bruit du photomultiplicateur, de la variation d'intensité des composantes π ou σ de la lumière émise lors de la résonance magnétique. Ce signal parasite apparaît quel que soit l'accord de l'amplificateur.

En conclusion, il est donc possible de moduler partiellement la lumière correspondant à des transitions optiques issues de niveaux atomiques



Signal observé à la sortie de la détection de phase, le champ magnétique étant modulé à 25 Hz. L'amplificateur à bande étroite est réglé à $2\,\omega_0 = 6$ MHz.

dont on peut observer la résonance magnétique par excitation électronique, tels que certains niveaux du mercure, du sodium, du césium, de l'hélium, du zinc et du cadmium ([3]), ([4]). Les transitions optiques issues de ces niveaux correspondent à une grande étendue de longueur d'onde. La fréquence de modulation $2\,\omega_0$ dépend du champ magnétique H_0, toutefois une limitation supérieure à cette fréquence doit être trouvée dans les effets de découplage LS et IJ élargissant la raie de résonance magnétique. Dans le cas d'atomes à spin nucléaire nul, les radiations issues de niveaux de multiplets dont la structure fine est élevée sont donc particulièrement favorables à ce point de vue.

(1) J. N. DODD et al., *Proc. Phys. Soc.*, 74, 1959, p. 789.

(2) J. N. DODD et G. W. SERIES, *Proc. Roy. Soc.*, 263, 1961, p. 353; J. P. BARRAT, *Ibid.*, 263, 1961, p. 371.

(3) J. C. PEBAY-PEYROULA, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 57; W. E. LAMB, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 559; J. C. PEBAY-PEYROULA, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 669 et 721; Y. ARCHAMBAULT et al., *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 677; Mme M. BARRAT et J. C. PEBAY-PEYROULA, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 56; B. DECOMPS et al., *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 941 et 252, 1961, p. 537.

(4) A. D. MAY, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3616 et 251, 1960, p. 1371.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal et Laboratoire de Physique générale, Grenoble.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Rayons restants infrarouges, de monocristaux de chlorate et de bromate de sodium.* Note (*) de M. **Robert Duverney**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons mesuré le pouvoir réflecteur de cristaux de chlorate et de bromate de sodium (présentant des faces planes de 30 × 25 mm), pour des longueurs d'onde allant de 9 à 24 μ. Le dispositif expérimental, construit au laboratoire, comprend : *a.* un disque qui réalise, par ses rotations successives, la substitution automatique des cristaux au miroir de référence (miroir aluminé par vaporisation cathodique); *b.* un entraînement discontinu des longueurs d'onde d'un monochromateur S 3 A, Grubb et Parsons, à prismes (ClNa et BrK), avec arrêt sur chaque longueur d'onde (pendant la durée de la mesure); *c.* une source « Globar », avec le dispositif de concentration de la lumière sur la fente d'entrée, et sur les cristaux, placés après la fente de sortie. L'incidence moyenne reste inférieure à 5°. Les cristaux sont fixés au disque par l'intermédiaire de platines réglables (vis et ressorts). La substitution est vérifiée optiquement dans le visible, et estimée être exacte à 1 mn et à 1/10e de millimètre près (en orientation et en profondeur). Au-delà de 15 μ, nous avons utilisé le prisme en BrK, associé à un filtre 250 de la série S Kodak (coupure à 5 μ), qui élimine correctement la lumière diffusée de courte longueur d'onde. Enfin, le pouvoir réflecteur du miroir de référence a été mesuré, selon la méthode indiquée par M. Deloupy ([1]), et varie peu de 9 à 23 μ (de 0,97 environ à 0,98). Les valeurs du pouvoir réflecteur sont estimées être exactes à 2 % près.

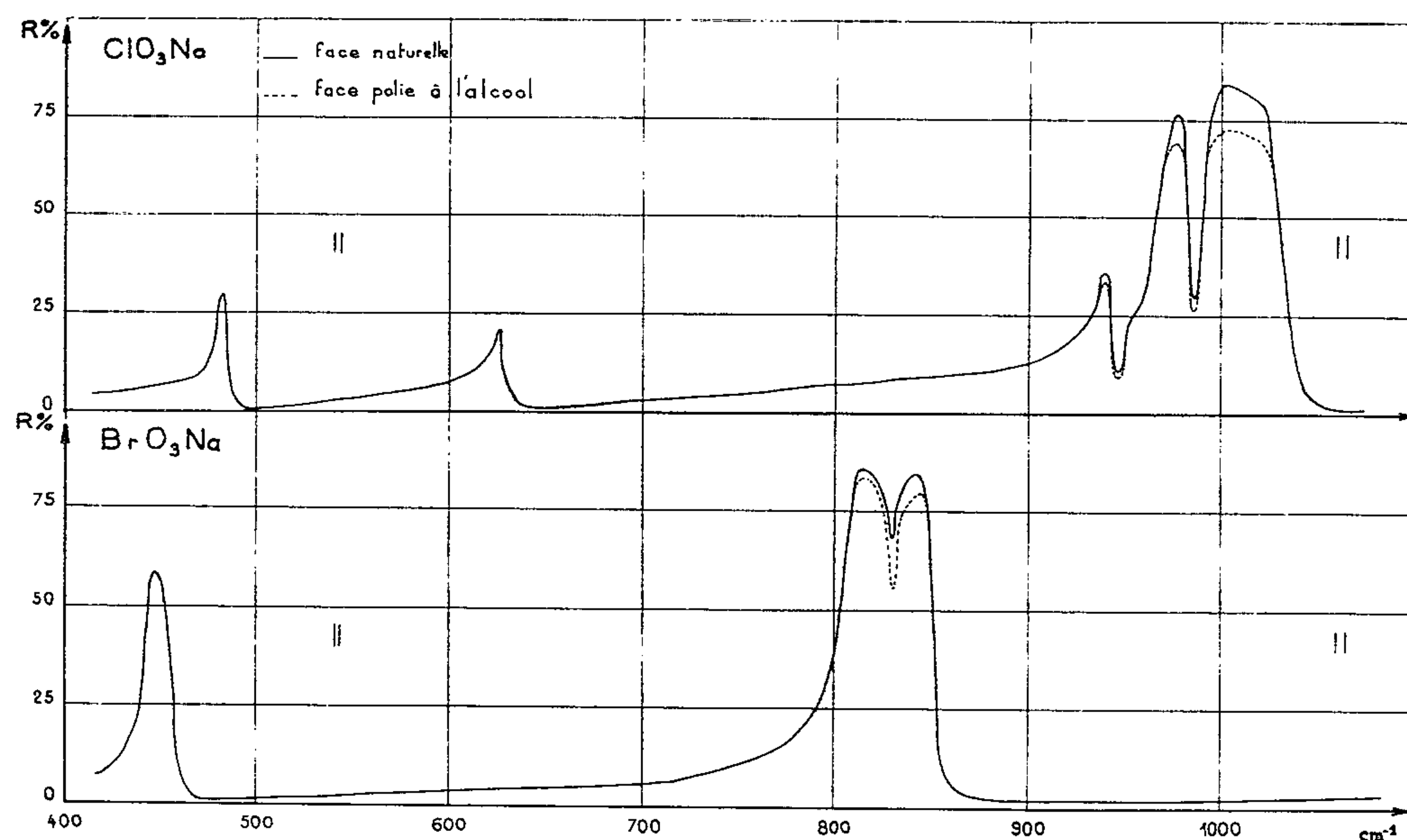
Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure : les trois maximums à 977, 940 et 482 cm^{-1} du chlorate sont nouveaux : Schaefer et Schubert ([2]) n'en indiquaient que deux, d'intensité plus faible. Le maximum du bromate, situé à 817 cm^{-1}, déjà connu ([2]), ([3]) est accompagné d'un deuxième à 840 cm^{-1}. Les raies Raman du chlorate : (487-482), (936-933) et 959 données par J.-P. Mathieu ([4]) correspondent aux maximums à 482, 940 et 977 cm^{-1}. Les raies Raman 966 et 1028 cm^{-1} encadrent le maximum compris entre 1024 et 970 cm^{-1}. Le minimum du pouvoir réflecteur, situé à 976 cm^{-1}, semble coïncider avec la raie Raman 984 (ce qui pourrait signifier que cette raie est inactive en réflexion infrarouge).

Les raies Raman du bromate ([4]) : (445, 456,5), 822, 845 cm^{-1} correspondent aux maximums à 446, 817 et 840 cm^{-1}. A noter que la raie 795 cm^{-1} (TF en Raman) est déplacée en 817. Le creux en 830 cm^{-1} ne coïncide pas, dans le cas du bromate, avec une raie Raman.

Il est difficile d'attribuer les fréquences observées à tel ou tel groupement des atomes de la maille cristalline : celle-ci, qui comprend 4 mol ClO_3Na ou BrO_3Na, forme un tout. Cependant l'individualité des pyramides ClO_3 et BrO_3 est suggérée par la comparaison des fréquences des maximums de réflexion des cristaux à celle des ions en solution (5) :

		cm⁻¹.			
ClO_3^-.	Solution	479	610	930	982
	Cristal (maximum de réflexion)	482	625	940	(977, 982)
BrO_3^-.	Solution	356	421	806	836
	Cristal (maximum de réflexion)	-	446	817	840

La pyramide ClO_3 (symétrie C_{3v}) n'a que quatre vibrations fondamentales. Dans le cristal, la double pyramide ClO_3Na (symétrie C_{3v} axiale) peut donner naissance à six vibrations : on pourrait expliquer ainsi l'apparition de la fréquence 977 par exemple (6), sans faire appel à une baisse de symétrie de l'ion ClO_3 (7).



En abcisses : nombres d'onde en cm⁻¹,
En ordonnées : pouvoir réflecteur.

Un calcul des intensités, utilisant ce modèle, doit pouvoir, par comparaison avec les intensités mesurées, confirmer ou infirmer cette hypothèse. Signalons que des différences d'intensité ont été observées selon le traitement mécanique infligé au cristal : la face naturelle, vierge, a un pouvoir réflecteur plus élevé que la face polie, effet surtout net aux maximums [*voir* (8)].

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) DELOUPY, *Thèse*, Montpellier, 1961.
(2) SCHAEFER et SCHUBERT, *Z. Phys.*, 7, 1921, p. 309-312.
(3) LASKI, *Z. Kristall.*, 65, 1927, p. 607-614.
(4) L. COUTURE et J.-P. MATHIEU, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1140; Mme COUTURE-MATHIEU, M. POULET et J.-P. MATHIEU, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1721.
(5) SHEN, YAO et WU, *Phys. Rev.*, 51, 1937, p. 235-238.
(6) C. S. KUMARI, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, A, 28, 1948, p. 500-505.
(7) Mlle ROCCHICCIOLI, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2922.
(8) KLEINMAN, *Phys. Rev.*, 118, 1960, p. 110-127.

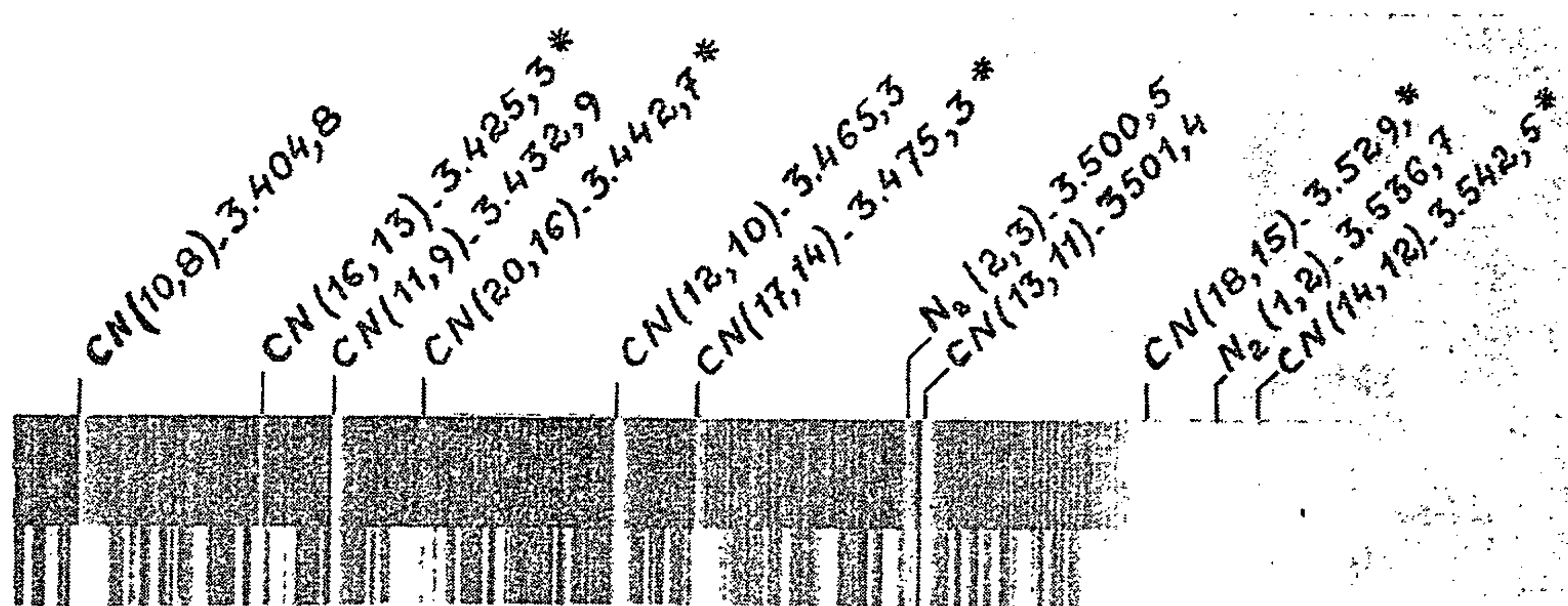
(*Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences, Montpellier, Hérault.*)

SPECTROGRAPHIE MOLÉCULAIRE. — *Sur l'analyse rotationnelle de la bande (20, 16) du système violet de* CN. Note (*) de MM. **Guy Pannetier** et **Louis Marsigny**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude spectroscopique de la décharge électrique haute tension à travers CH_3CN nous a permis d'observer l'émission particulièrement intense des bandes de queue du système violet de CN($B^2\Sigma_u - X^2\Sigma_g^+$). Une émission, dégradée vers le rouge, qui se superpose fréquemment à la bande (4, 5) du deuxième système positif de l'azote, est attribuée à la bande (20, 16) de la transition ($B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$) du radical CN. L'analyse de la structure rotationnelle de cette bande nous permet de confirmer cette hypothèse.

L'étude spectroscopique de la réaction de l'azote activé avec CH_2Cl_2 et $CHCl_3$ nous a permis récemment d'observer la présence de trois bandes situées à 3 425,3, 3 443,7 et 3 475,3 Å [1]. Parmi ces émissions, deux ont été attribuées avec certitude au système violet de CN : les bandes (16, 13) et (17, 14) situées respectivement à 3 425,3 et 3 475,3 Å [2], [3]. Quant à l'émission, assez mal définie, située au voisinage de 3 444 Å, nous l'avions jusqu'ici attribuée à la bande (4, 5) du deuxième système positif de l'azote [2].

Une étude spectroscopique récente de la décharge électrique haute tension (10 000 V, 1,5 kVA) à travers CH_3CN, réalisée avec un spectrographe Hilger Large (type Littrow), nous a permis de préciser les données concernant cette dernière émission, qui se présente dans ce cas, sous la forme d'une bande ayant une nette structure rotationnelle, dégradée vers



Spectre de la décharge électrique haute tension à travers CH_3CN, montrant la structure rotationnelle des bandes (16, 13), (20, 16), (17, 14), (18, 15) et (14, 12).

le rouge. Cette émission ne peut donc pas être attribuée au deuxième système positif de l'azote. L'examen du tableau schématique de Deslandres relatif au système violet de CN [3] nous montre qu'il peut s'agir de la bande (20, 16) de ce système, pour laquelle la valeur $\lambda_{calculée} = 3\,444{,}2$ Å.

Les données spectroscopiques fournies par Herzberg, Douglas et Routly [3], [4] nous permettent de calculer les nombres d'ondes relatifs à chacune des raies appartenant aux branches P et R de cette bande, qu'on peut considérer, en premier examen, comme étant due à une transition ($^1\Sigma - {}^1\Sigma$), car il n'est pas possible de séparer les doublets :

$$\nu = \nu_0 + (B'_{v'} + B''_{v''})\, m + (B'_{v'} - B''_{v''})\, m^2,$$

avec

$$m = -J \quad \text{pour la branche P,}$$
$$m = J + 1 \quad \text{pour la branche R,}$$
$$B_v = B_0 - \alpha v,$$
$$B'_{v'} = 1{,}962 - 0{,}023 \times 20 \quad (^3), \qquad B''_{v''} = 1{,}890 - 0{,}01722 \times 16 \quad (^3)$$
$$B'_{20} = 1{,}502, \qquad B' + B'' = 3{,}116,$$
$$B''_{16} = 1{,}614, \qquad B' - B'' = 0{,}112.$$

Tableau I [5].

m.	P (cm⁻¹) [5] (vide).	R (cm⁻¹) [5] (vide).	$\lambda_{\text{calculée}}$ (Å) (air) P.	$\lambda_{\text{calculée}}$ (Å) (air) R.	$\lambda_{\text{mesurée}}$ (Å) (air) P.	$\lambda_{\text{mesurée}}$ (Å) (air) R.	m.
0.....	-	29017,74	-	3445,27	-	3445,18	0
1.....	29013,20	29020,00*	3445,65	3444,91	3445,72	-	1
2.....	29010,32*	29023,05	3446,06	3444,58	-	3444,50	2
3.....	29007,05	29025,34*	3446,62	3444,28	3446,45	-	3
4.....	29001,75	29027,35	3446,96	3444,00	3447,08	3444,04	4
5.....	28998,62*	29029,36	3447,45	3443,75	-	3443,92	5
6.....	28995,11	29031,66*	3447,97	3443,53	3447,87	-	6
7.....	28989,81	29033,33	3448,51	3443,33	3448,50	3443,33	7
8.....	28983,42	29034,76*	3449,08	3443,16	3449,26	-	8
9.....	28977,29	29035,97*	3449,68	3443,02	3449,99	-	9
10.....	28974,64*	29036,96*	3450,30	3442,90	-	-	10
11.....	28970,99	29037,72*	3450,96	3442,81	3450,74		11
12.....	28964,19	29038,26*	3451,63	3442,75	3451,55		12
13.....	28957,48	29038,65	3452,34	3442,71	3452,35		13
14.....	28950,60	29038,65	3453,07	3442,70	3453,17	3442,70	14
15.....	28944,49	29038,65	3453,83	3442,71	3453,90		15
16.....	28927,62	29038,18*	3454,62	3442,76	3454,72		16
17.....	28929,58	29037,60*	3455,43	3442,82	3455,68		17
18.....	28924,62*	29036,80*	3456,27	3442,92	-	-	18
19.....	28918,53	29035,77*	3457,14	3443,04	3457,00	-	19
20.....	28912,26	29034,52*	3458,03	3443,19	3457,75	-	20
21.....	28906,57	29033,04*	3458,96	3443,36	3458,43	-	21
22.....	28896,80	29031,34*	3459,91	3443,68	3359,60	-	22
23.....	28888,87	29029,42*	3460,88	3443,79	3460,55	-	23
24.....	28880,85	29027,27*	3461,89	3444,05	3461,51	-	24
25.....	28870,93	29024,90*	3462,92	3444,33	3462,70	-	25
26.....	28859,68	29022,30*	3463,98	3444,64	3464,05	-	26
27.....	28852,43	29019,48*	3465,06	3444,97	3464,92	-	27

La valeur de m relative au sommet de la parabole de Fortrat (tête apparente de la bande) est donnée par la relation

$$m_{\text{sommet}} = \frac{(B' + B'')^2}{2(B' - B'')} \# 14.$$

De plus, nous avons

$$\nu_0 = \nu_m - \frac{(B' + B'')^2}{4(B' - B'')} = 29\,038,70 - 21,67,$$
$$\nu_0 \# 29\,017 \text{ cm}^{-1}.$$

Donc

$$\nu_P = 29\,017 - 3,116\,m - 0,112\,m^2,$$
$$\nu_R = 29\,017 + 3,116\,m - 0,112\,m^2.$$

L'examen du tableau I, qui nous permet de comparer les valeurs de ν et λ, calculées ou mesurées, pour un grand nombre de raies appartenant aux branches P et R, nous montre qu'il s'agit indiscutablement de la bande (20, 16) du système violet de CN.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) G. Pannetier, L. Marsigny et P. Deschamps, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2857.

(2) G. Pannetier, L. Marsigny, A. G. Gaydon et M. Bremond, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(3) A. E. Douglas et P. M. Routly, *Astrophys. J.*, Suppl. I, 1955, p. 295.

(4) G. Herzberg, *Mol. Spectra and molec. Struct.* I, Van Nostrand Co., New York, 2e éd., 1959.

(5) A défaut des valeurs mesurées, les valeurs marquées d'un astérique sont les valeurs calculées.

(*Laboratoire de Chimie générale du Centre d'Orsay, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Sur le coefficient de dilatation du cuivre.* Note de MM. **Godfried Robbrecht**, **Étienne Jacobs** et Mlle **Christine Iserentant**, transmise par M. Louis Néel.

On compare les résultats de mesures du coefficient de dilatation du cuivre avec les valeurs calculées d'après la théorie classique de Grüneisen et la théorie récente de Laval. Cette dernière est bien confirmée tandis que la théorie classique se manifeste comme une bonne approximation aux températures moyennes.

Depuis longtemps on sait que la dilatation thermique des cristaux cubiques dont la maille élémentaire renferme un seul atome est plus ou moins bien décrite par une théorie de Grüneisen ([1]), basée sur une conception classique de l'état solide. D'après Grüneisen, le coefficient de dilatation vrai, α, varie avec la température selon la loi

$$(1)\qquad \alpha = \frac{C_V}{3Q_0\left[1 - \dfrac{m+n+3}{6Q_0}\displaystyle\int_0^T C_V\,dT\right]^2}.$$

Dans cette expression figurent la chaleur spécifique à volume constant C_V et deux constantes Q_0 et $(m+n+3)/6$. La première Q_0 est liée au volume atomique V_0, la constante de Grüneisen γ et la compressibilité χ_0 par la relation

$$(2)\qquad Q_0 = \frac{V_0}{\gamma\chi_0}.$$

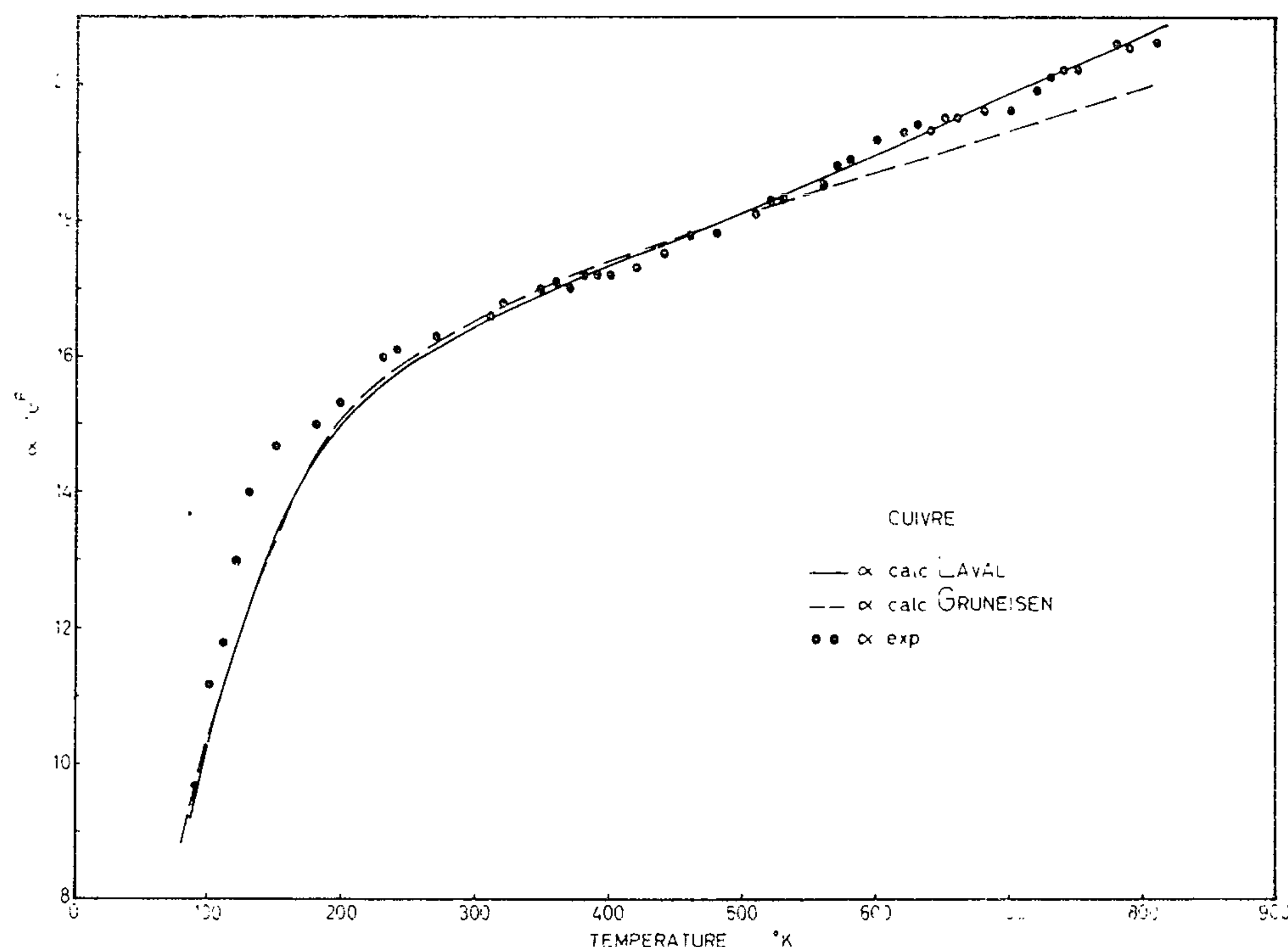
Dans l'autre m et n sont les exposants des termes attractifs et répulsifs dans l'équation de Mie-Grüneisen qui exprime l'énergie potentielle en fonction de la distance des atomes en vibration thermique dans un solide monoatomique. Pour évaluer α on a encore besoin de Θ, la température caractéristique de Debye, celle-ci figurant dans l'expression qui donne C_V en fonction de la température. Dans la pratique les constantes Q_0 et $(m+n+3)/6$ sont obtenues en essayant de trouver le meilleur accord avec la courbe expérimentale de α. Afin d'obtenir une bonne adaptation on est ainsi conduit à modifier légèrement la valeur de Θ. La figure représente nos résultats expérimentaux ([2]) ainsi qu'une courbe de Grüneisen (en traits interrompus) calculée avec les paramètres suivants : $\theta = 325^\circ$K, $(m+n+3)/6 = 2{,}8$ et $Q_0 = 1{,}20.10^5$ cal.

D'autre part, on sait bien que les hypothèses qui sont à la base de la théorie classique ne sont pas tout à fait en accord avec les faits. Les oscillations thermiques du milieu cristallin ne développent pas des forces de rappel proportionnelles aux élongations, même aux températures proches du zéro absolu. J. Laval ([3]) a montré que l'agitation thermique d'un cristal peut être résolue en composantes harmoniques, qui ne sont pas indépendantes.

Elles comprennent des oscillations fondamentales et des oscillations secondaires produites par les interférences entre les oscillations fondamentales. Les atomes en vibration exercent les uns sur les autres des forces répulsives d'où résultent des tensions thermiques qui peuvent être évaluées en fonction de la température et des propriétés du milieu cristallin. Si le milieu cristallin est assez simple au point de vue de l'occupation et de la symétrie pour que la mécanique quantique puisse permettre la détermination de l'énergie potentielle à la température du zéro absolu, il est possible de calculer par une méthode d'approximations successives, l'évolution de l'énergie potentielle et de la dilatation thermique entre le zéro absolu et le point de fusion. Pour le coefficient de dilatation, J. Laval arrive ainsi à l'expression

$$\alpha = \frac{k(G + J)}{\mu C + 3(H + K)}$$

qui représente α en fonction de ce que l'auteur appelle les facteurs de dilatation. On se reportera au texte original [4] pour les expressions explicites.



Nous avons représenté (trait plein de la figure) α calculée d'après Laval, en fonction de la température absolue. Nous n'avions pas à notre disposition les moyens pour abaisser suffisammment la température afin d'atteindre la région (54°K) où se trouverait le point d'inflexion prévu par la théorie de Laval. Aux températures moyennes, la courbe de Laval se confond à peu près avec celle de Grüneisen. Par contre, aux températures plus élevées, elle s'écarte de celle de Grüneisen et cet écartement, qui se manifeste à

partir de 550°K pour le cuivre, est bien confirmé par les résultats de nos mesures.

Ceci indique que la loi de Grüneisen n'est qu'approximative et de plus en plus en défaut pour les températures élevées. Récemment, J .Laval (5) est arrivé à la même conclusion par une analyse approfondie des hypothèses qui sont à la base de la théorie de Grüneisen.

(1) E. GRÜNEISEN, *Handbuch der Physik*, 10, Berlin, 1926, p. 39.
(2) J. L. VERHAEGHE, G. G. ROBBRECHT et E. VAN OUTRYVE (sous presse).
(3) J. LAVAL, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 1 et 449-577.
(4) J. LAVAL, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 451 et 465.
(4) J. LAVAL, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 737.

(*Laboratoire Verschaffelt, Université de Gand.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Diffusion des mésons π^- de* 960 MeV/c *par des noyaux.* Note (*) de MM. **Michel Crozon** et **Jacques Tocqueville**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons entrepris l'étude de la répartition angulaire des mésons π^- de haute énergie par des noyaux. Nous espérons ainsi préciser les paramètres du « modèle optique » du noyau pour des particules incidentes sans spin, que les expériences de Cronin, Cool et Abashian [1] sur la section efficace totale (π^-, noyaux) ne permettent pas de déterminer [2]. Nous présentons ici les résultats expérimentaux d'une étude préliminaire de cette répartition angulaire.

1. *Montage expérimental.* — Nous avons construit un faisceau de mésons π^- d'impulsion définie à $\pm$ 2 % [3], issu d'un quadrant du synchrotron à protons « Saturne » et fournissant une intensité de 15 000 mésons par 5.10^{10} protons accélérés.

Un télescope incident formé de deux scintillateurs plastiques S_1 et S_2 définit le faisceau (*fig.* 1). Après diffusion sur la cible C les mésons π^- diffusés à un angle θ sont détectés par un second télescope $S_3 S_4$ (*fig.* 1) formé lui aussi de scintillateurs plastiques. Les impulsions électriques des photomultiplicateurs sont utilisées dans des circuits de coïncidences rapides C_1, C_2, C_3 suivant le schéma indiqué par la figure 2.

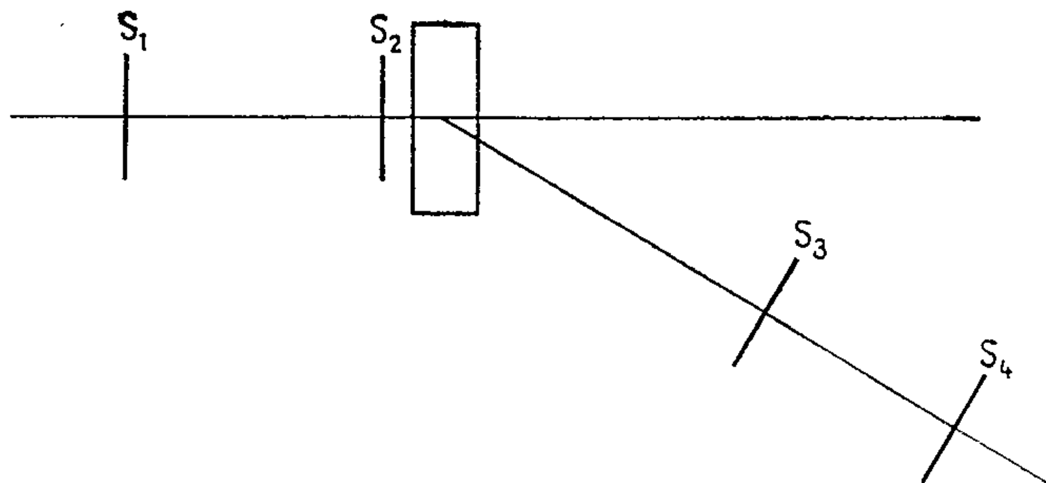


Fig. 1. — Disposition des compteurs.

2. *Erreurs.* — Seules les erreurs statistiques sont indiquées dans les résultats. Les erreurs angulaires sont considérées comme négligeables. La pollution en muons et électrons du faisceau a été estimée, grâce à une mesure par compteur Cerenkov à (13 ± 2) %. Par ailleurs, l'efficacité des scintillateurs a été estimée supérieure à 99 %.

3. *Analyse des résultats.* — La vitesse des particules diffusées n'étant pas connue, la répartition angulaire mesurée comprend toutes les particules, que leur diffusion soit élastique, quasi élastique ou inélastique.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau. Nous les avons comparés aux précisions du modèle optique simplifié de Belenki [4], [5] :

$$\frac{d\sigma_{\text{él}}}{d\Omega} = \frac{\alpha^2 R^4}{4\lambda\!\!\!^{-2}} e^{\frac{-R^2}{2\lambda\!\!\!^{-2}}\theta_{\text{cm}}^2}, \qquad \text{où} \qquad \alpha = \frac{\sigma_{\text{tot}}}{2\pi R^2},$$

R est le rayon du noyau, $R = R_0 A^{1/3}$, σ_{tot} étant sa section efficace totale, $\lambda\!\!\!^{-}$ la longueur d'onde du π incident dans le système du centre de masse, θ_{cm} l'angle de diffusion du π (*fig.* 3 à 5).

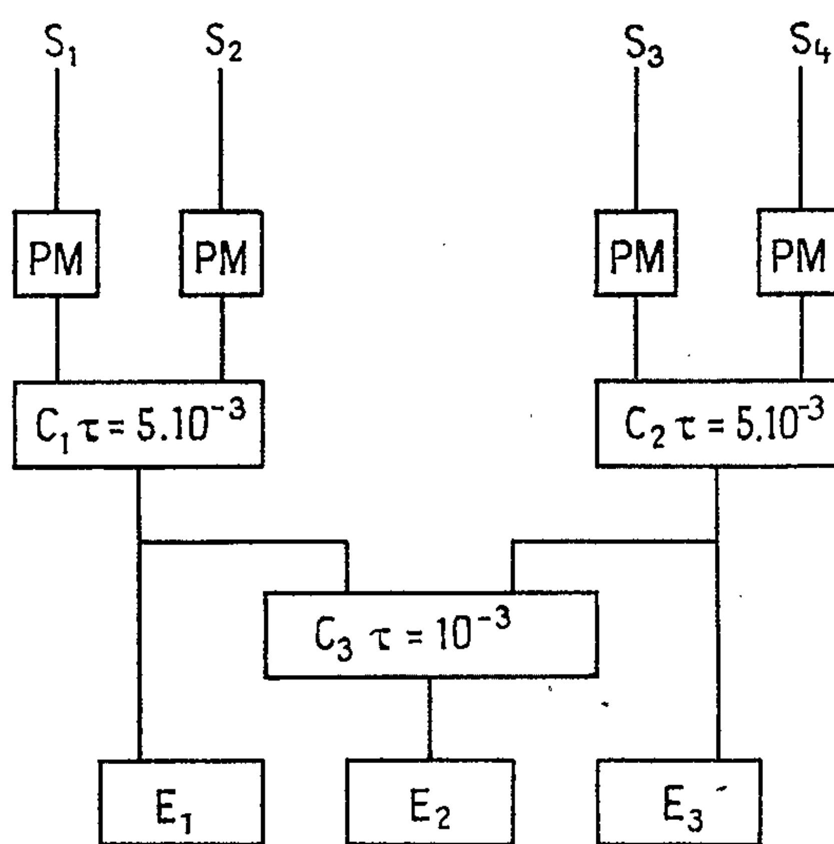


Fig. 2. — Disposition des circuits électroniques.

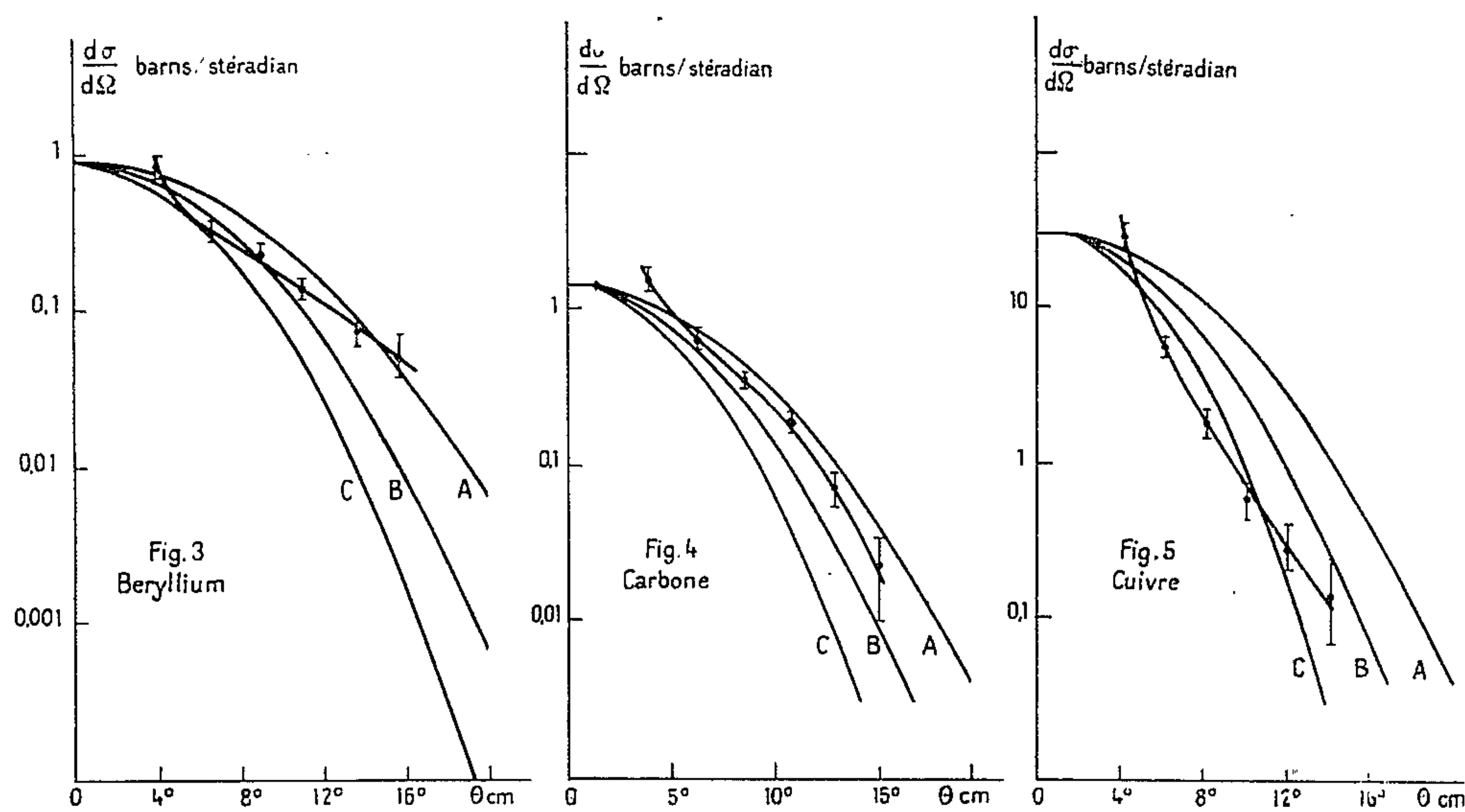


Fig. 3, 4 et 5. — Valeurs comparées des σ_{el} mesurés, et du modèle théorique pour différentes valeurs de R_0.
A : $R_0 = 10^{-13}$ cm; B : $R_0 = 1,2.10^{-13}$ cm; C : $R_0 = 1,4.10^{-13}$ cm.

Nous avons adopté les valeurs suivantes ([1]) : pour le béryllium : $\sigma_{tot} = 273.10^{-27}$ cm^2; pour le carbone : $\sigma_{tot} = 335.10^{-27}$ cm^2; pour le cuivre : $\sigma_{tot} = 1400.10^{-27}$ cm^2.

Ne connaissant pas la répartition angulaire des particules diffusées inélastiquement, nous l'avons, comme Cronin et al. ([1]), supposée isotrope

dans l'intervalle angulaire considéré. De plus, nous avons estimé que pour le plus grand angle de mesure (16°), la contribution élastique était négligeable, ce qui nous a donné les valeurs σ_{el} du tableau, et les figures 3 à 5.

θ (angle laboratoire).	Béryllium. $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\theta_{lab}}$ (barn/stér).	Béryllium. $\sigma_{el} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\theta_{lab}} - \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{16^\circ lab}$ (barn/stér).	Carbone. $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\theta_{lab}}$ (barn/stér).	Carbone. $\sigma_{el} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\theta_{lab}} - \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{16^\circ lab}$ (barn/stér).	Cuivre. $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\theta_{lab}}$ (barn/stér).	Cuivre. $\sigma_{el} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\theta_{lab}} - \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{16^\circ lab}$ (barn/stér).
4°.....	1,013 ± 0,068	0,936 ± 0,068	1,74 ± 0,110	1,616 ± 0,11	26,3 ± 0,9	25,8 ± 0,9
6	0,472 ± 0,034	0,395 ± 0,035	0,849 ± 0,042	0,720 ± 0,042	5,9 ± 0,3	5,4 ± 0,3
8	0,348 ± 0,022	0,271 ± 0,023	0,513 ± 0,031	0,384 ± 0,031	2,20 ± 0,13	1,68 ± 0,13
10	0,253 ± 0,013	0,176 ± 0,014	0,341 ± 0,016	0,212 ± 0,017	1,10 ± 0,07	0,58 ± 0,08
12	0,172 ± 0,009	0,095 ± 0,010	0,216 ± 0,013	0,087 ± 0,015	0,785 ± 0,029	0,265 ± 0,04
14	0,142 ± 0,009	0,065 ± 0,010	0,154 ± 0,010	0,025 ± 0,012	0,655 ± 0,043	0,137 ± 0,05
16	0,077 ± 0,005	-	0,129 ± 0,006	-	0,518 ± 0,031	-

On voit que les ordres de grandeur sont tout à fait compatibles avec un R_0 compris entre 10^{-13} et $1,4.10^{-13}$ cm, mais que l'allure des courbes est notablement différente, ce qui conduit à considérer comme insuffisant le modèle utilisé. Des mesures ultérieures plus précises doivent nous permettre de déterminer et d'utiliser d'autres modèles convenant mieux.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) J. W. Cronin, R. Cool et A. Abashian, *Phys. Rev.*, 107, 1957, p. 1121.

(2) A. Astier, *Étude de l'interaction avec des noyaux de cuivre des mésons π négatifs de grande énergie* (*Thèse*, Paris, n° 4.412, 1960).

(3) J. Tocqueville, *Diplôme d'Études supérieures*, Caen, 1961.

(4) S. Belenki, *Sov. Phys. J. E. T. P.*, 3, 1956, p. 813.

(5) G. Bautti, L. Chersovani, C. Fransinetti, M. Sedmak-Furlan et R. Tosi-Torelli, *Nuovo Cimento*, 19, 1961, p. 1270.

(Laboratoire de Physique atomique et moléculaire du Collège de France.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Émission de noyaux de lithium 8 et 9 dans les interactions de protons de 25 GeV avec les noyaux lourds de l'émulsion ionographique.* Note (*) de MM. **Germain Baumann**, **Henri Braun** et **Pierre Cüer**, présentée par M. Francis Perrin.

Avec la méthode ionographique, les distributions en énergie et en angles de 969 traces « marteaux » dues à des protons de 25 GeV, sont données et comparées à la théorie de l'évaporation. Une partie des fragments de grande énergie ne se comporte pas comme le prévoit l'évaporation.

Durant le dépouillement de 90 000 étoiles contenues dans environ 10 cm³ d'émulsion G_5 exposée aux protons de 25 GeV du C. E. R. N., nous avons observé 969 émissions de traces « marteaux », ce qui indique une proportion $\sim$ 1,1 %. 89 % des traces « marteaux » sont émises de noyaux lourds (Ag, Br) sûrs. Pour établir les statistiques afférentes aux courbes suivantes, nous n'avons considéré ici que ces noyaux lourds, pour lesquels $N_b + N_g \geq 7$.

La mesure des largeurs des traces ([1]) nous indique que 3 % des traces « marteaux » sont dus au $^{8}_{5}B$ et 97 % dues aux fragments ^{8}Li, ^{9}Li. La distribution en énergie dans le système du laboratoire, se comporte comme le prévoit la théorie de l'évaporation jusqu'aux fragments d'une énergie de 40 MeV.

La courbe théorique d'évaporation a été calculée par les formules approchées de Sorensen et Skjeggestad ([2]). La courbe théorique qui se superpose le mieux à la courbe expérimentale a pour paramètres T=8 MeV, V = 7 MeV et $v = 0{,}0015\,c$ (*fig.* 1). La température T, physiquement

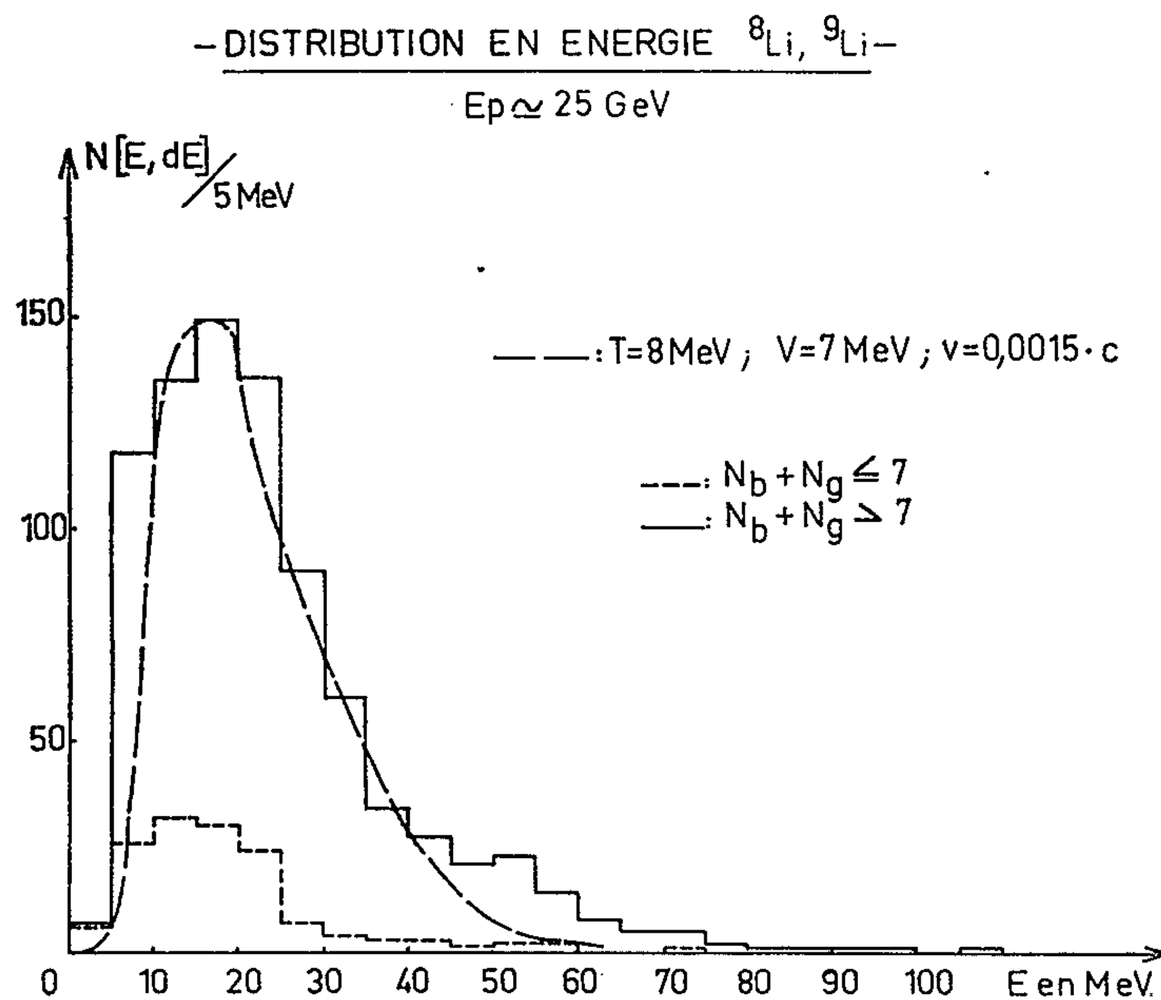


Fig. 1.

élevée, paraît en accord avec la littérature, mais il est surprenant de trouver une barrière de potentiel V = 7 MeV, à moins d'admettre une préfragmentation. La vitesse v est calculée en séparant les fragments avants des fragments arrières, et en cherchant une vitesse du centre de

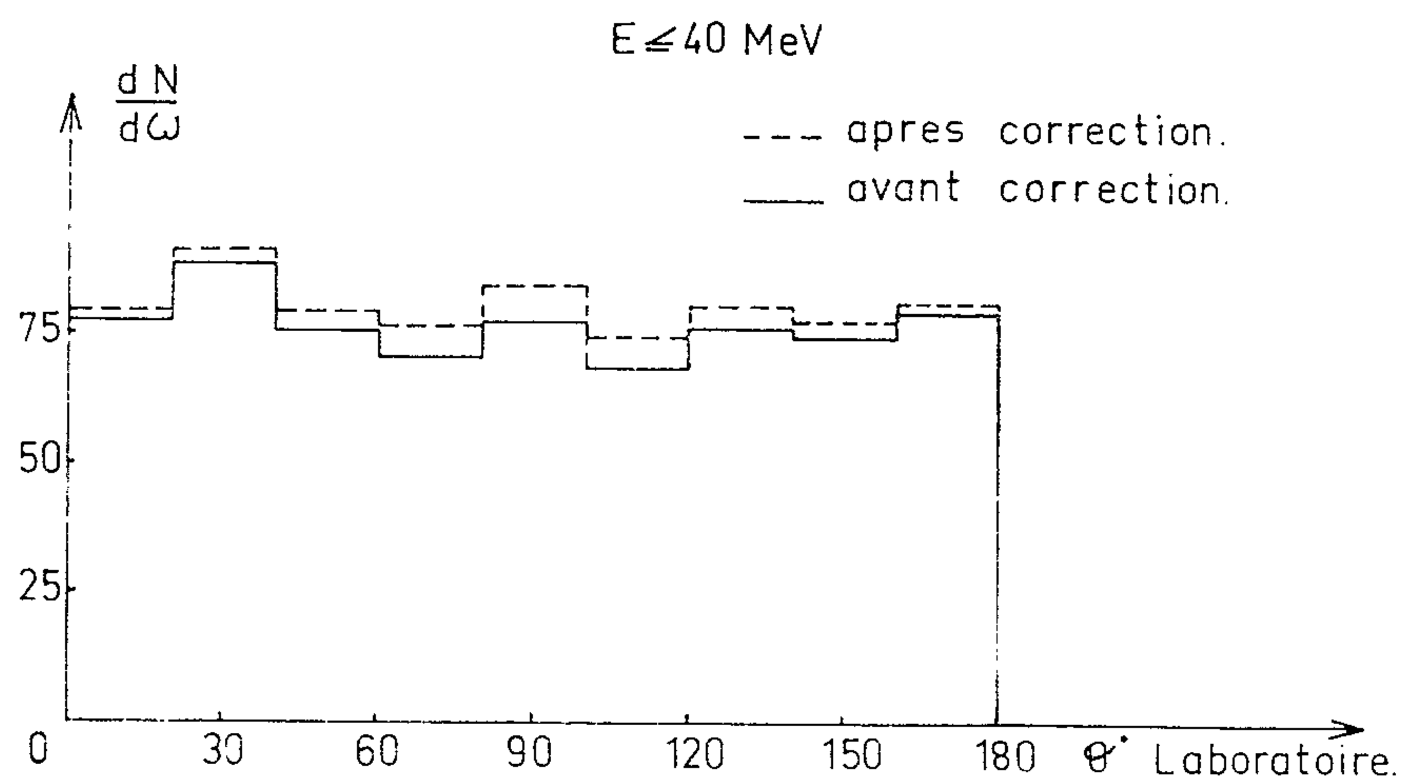


Fig. 2.

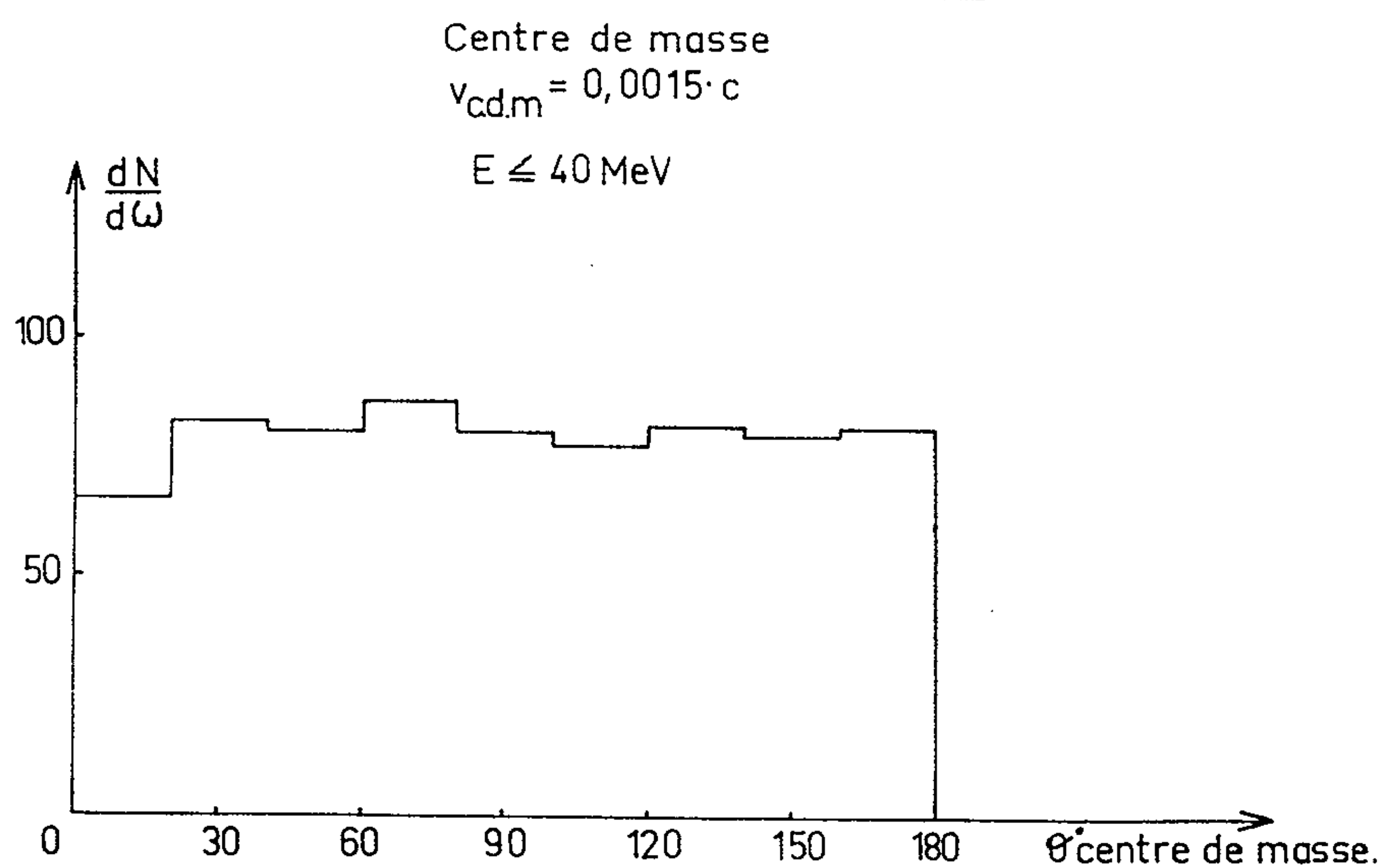


Fig. 3.

masse, telle que dans celui-ci, les distributions en énergie se superposent. Les fragments d'énergie supérieure à 40 MeV sont plus nombreux que ne le prévoit la théorie de l'évaporation. La distribution angulaire est effectuée séparément pour les fragments d'énergie E ≤ 40 MeV

et les fragments d'énergie $E > 40$ MeV, alors que dans une précédente statistique, moins importante, nous avons donné une distribution globale ([3]). Pour les fragments d'énergie $E \leq 40$ MeV, la distribution angulaire, isotrope dans le centre de masse se comporte comme le prévoit l'évaporation. La courbe en pointillé tient compte des pertes dues au dépouillement ([4]) (*fig.* 2 et 3).

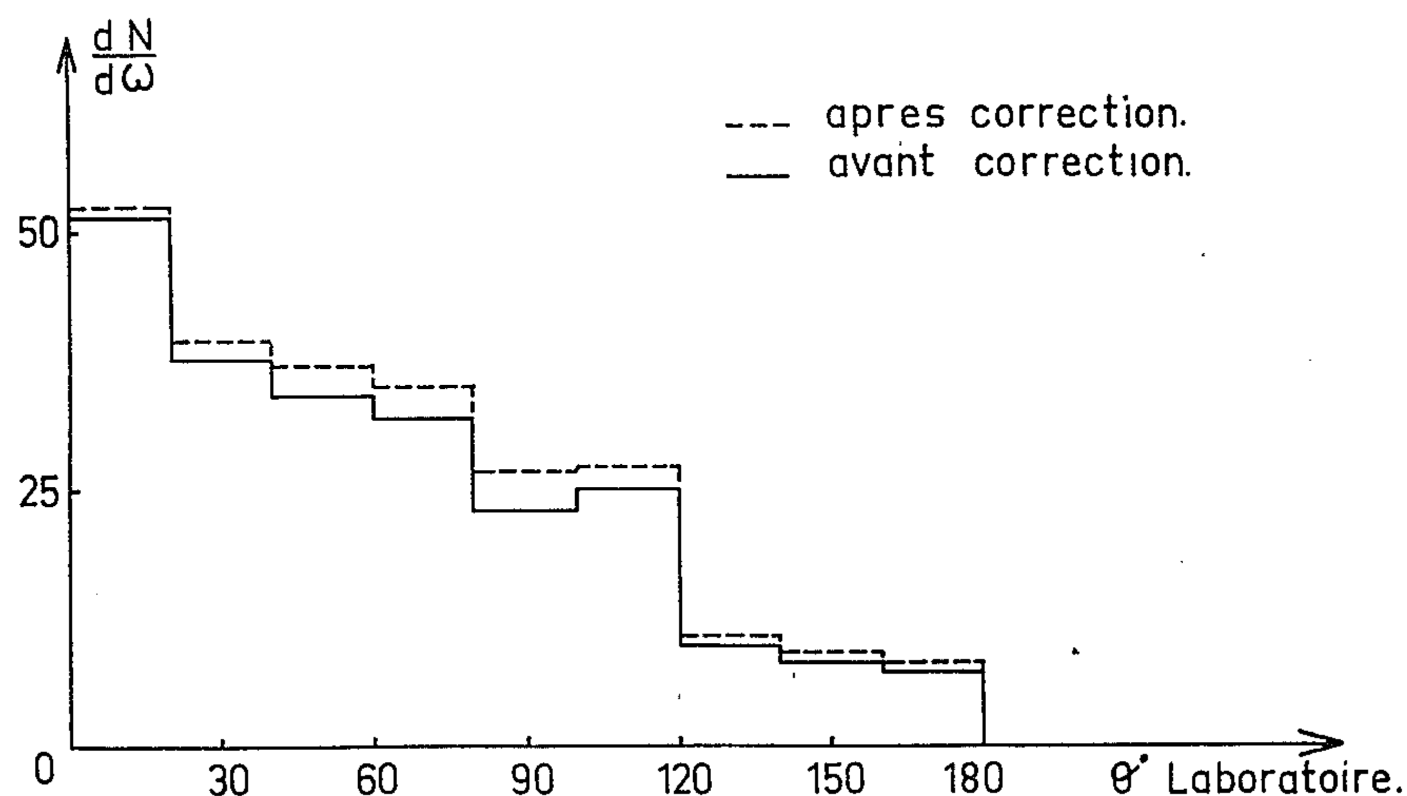


Fig. 4.

Pour les fragments d'énergie supérieure à 40 MeV, la forte émission vers l'avant est en contradiction avec l'évaporation. Ceci nous indique, conformément aux conclusions de la distribution en énergie, que pour les fragments énergiques, comme nous l'avons déjà signalé, un autre mécanisme se superpose à celui de l'évaporation pure, dont nous parlerons ultérieurement (*fig.* 4).

(*) Séance du 5 mars 1962.

([1]) Appareil en cours de publication.

([2]) O. Skjeggestad et S. O. Sorensen, *Phys. Rev.*, 113, 1959, p. 1115.

([3]) H. Braun et al., *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1559.

([4]) K. Imaeda et al., *J. Phys. Sc. Jap.*, 15, 1960, p. 1753.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Interaction hyperfine des électrons de conduction dans le semi-conducteur* InSb. Note (*) de M. **Maurice Guéron**, présentée par M. Francis Perrin.

Le signe du facteur gyromagnétique des électrons de conduction dans InSb ($g^* = -50$) est confirmé par l'observation du déplacement de la résonance paramagnétique (« day-shift »). Le déplacement observé est compatible avec l'hypothèse du couplage neutre pour la liaison chimique.

1. Le facteur gyromagnétique « effectif » g^* des électrons de conduction exprime l'interaction du spin avec un champ magnétique lentement variable à l'échelle atomique, tout comme la masse effective m^* exprime les propriétés d'inertie de l'électron en présence d'un potentiel lentement variable ([1]). Dans InSb, $g^* = -50$ ([2]). Bemski ([3]) a observé la résonance de spin, étroite pour les échantillons à faible concentration de porteurs, et confirmé ainsi la valeur de $|g^*|$.

Par contre, le couplage magnétique électron-noyau ne relève pas d'une théorie de masse effective; l'application à InSb d'une étude de Yafet ([4]) montre que pour l'essentiel l'hamiltonien d'interaction hyperfine a la forme usuelle

$$\hbar\mathcal{H}_c = +\frac{8\pi}{3}\hbar\gamma_n g\beta\vec{I}.\vec{S}\delta(\vec{r}). \qquad (1)$$

L'effet des électrons de conduction (vu en particulier leur petit nombre) sur la résonance nucléaire [déplacement de Knight ([5]), relaxation ([6]) et effet Overhauser ([7])] est alors négligeable.

Mais nous avons pu observer le déplacement H_n de la résonance électronique dû à la polarisation des noyaux, non pas accrue par effet Overhauser ([7]), ([8]), mais naturelle ([9]).

2. Étude de H_n. — *a*. Soit c les abondances isotopiques de ^{113}In, ^{115}In, ^{121}Sb, ^{123}Sb. Le champ magnétique H étant dirigé le long de Oz, l'aimantation moyenne m de chaque espèce nucléaire vaut $c\gamma\hbar\langle I_z\rangle$ d'où la structure hyperfine

$$+\frac{8\pi}{3}g\beta S_z[|\psi(r_{In})|^2(m_{113}+m_{115})+|\psi(r_{Sb})|^2(m_{121}+m_{123})] \qquad (2)$$

que nous écrivons : $E = g\beta S_z H'_n$. L'hamiltonien de spin de l'électron est donc

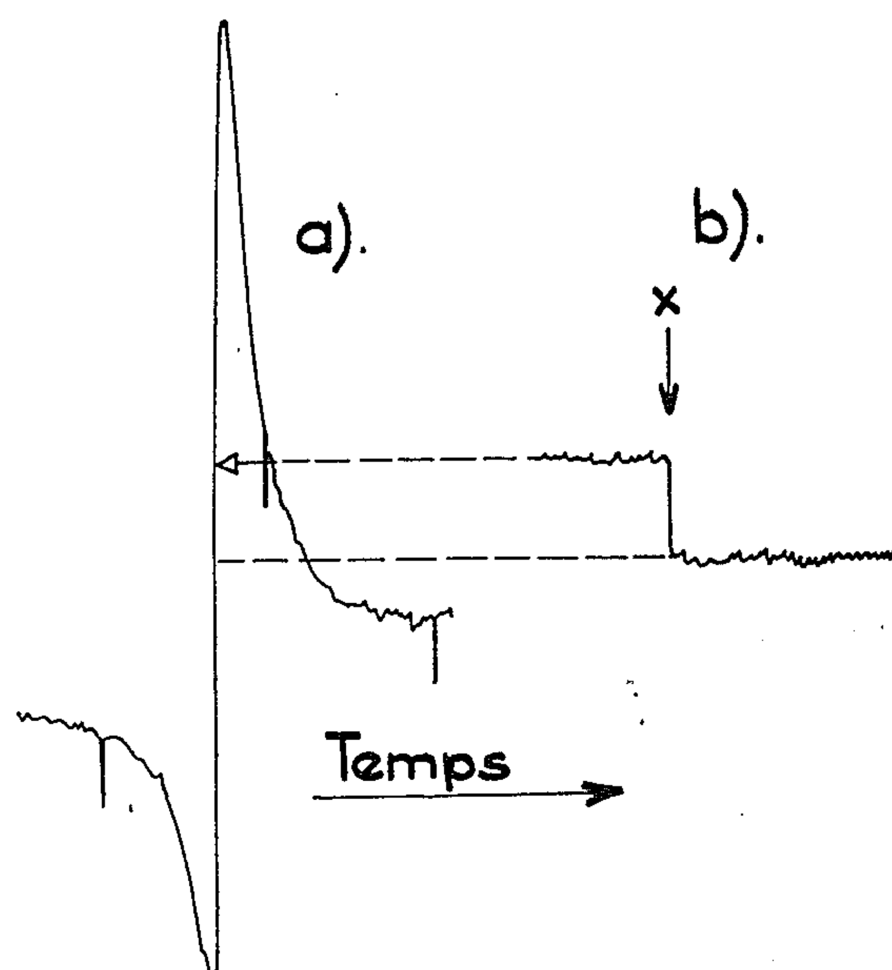
$$\hbar\mathcal{H} = g^*\beta S_z H + g\beta S_z H'_n = g^*\beta S_z\left(H + \frac{g}{g^*}H'_n\right),$$

ce qui montre que H_n, exprimé en gauss, est égal à $(g/g^*)H'_n$, donc de signe contraire à H'_n et 25 fois plus faible.

Le H_n dû à la polarisation naturelle des noyaux donne le signe de $g^\star$. En présence d'effet Overhauser, H_n/H ne dépendrait plus de $g^\star$, mais le signe de la polarisation nucléaire (déterminé par comparaison des signaux de résonance nucléaire avec et sans effet Overhauser) donnerait celui de $g^\star$.

b. Estimation de $|\psi(0)|^2$. — La fonction d'onde du bas de la bande de conduction est bâtie à partir des fonctions d'onde atomiques 5 s de In et Sb. Au voisinage d'un noyau d'indium et d'un noyau d'antimoine, nous aurons respectivement :

$$\psi \simeq \sqrt{\frac{3}{8}}\,\psi_{5s\,\mathrm{In\,at}} \qquad \text{et} \qquad \psi \simeq \sqrt{\frac{5}{8}}\,\psi_{5s\,\mathrm{Sb\,at}}$$



(*a*) Dérivée de la raie d'absorption électronique. L'asymétrie du signal est due à l'effet de peau. Le champ décroît vers la droite. La distance entre marqueurs est de 8 gauss.
(*b*) On se place à la valeur du champ correspondant au milieu de la raie. En X, on sature les noyaux par application d'un champ de radiofréquence, $f = 120$ kHz. On observe un changement du niveau détecté dû au déplacement de la raie.

dans l'hypothèse du couplage neutre [10]. Avec les $|\psi(0)|^2$ évaluées par Shulman et al [11], le H_n correspondant à la polarisation *d'équilibre* (proportionnelle à H/T) pour $H = 10^4$ gauss, $T = 4^\circ{,}2$, est

$$H_n = -(9{,}8 + 5{,}9 + 2{,}3) \,.\, 10^{-2}\ \text{gauss},$$

les termes successifs de la somme correspondant à In (contribution des deux isotopes), ^{121}Sb et ^{123}Sb.

Notons les causes qui jouent :

a. en faveur d'un grand H_n : Importante structure hyperfine due aux nombres de charge assez élevés; grands spins donnant une polarisation nucléaire importante;

b. à l'encontre d'un grand H_n : H_n proportionnel à g/g^* ; pas d'effet Overhauser : on ne dispose que de la polarisation nucléaire naturelle.

3. Expérience. — L'échantillon (0,5 g de InSb en poudre dans de la paraffine) est de type *n*, à $2,5.10^{14}$ porteurs/cm^3. Il est placé dans la cavité d'un spectromètre 3 cm, entourée d'un bobinage permettant d'irradier aux fréquences nucléaires des différents isotopes (entre 70 et 120 kHz), H = 130 gauss, T = 4°,2 K.

On observe la résonance électronique en présence de la polarisation acquise par les noyaux dans un champ de 10^4 gauss, ce qui est rendu possible par les longs temps de relaxation nucléaires (pour ^{115}In, $T_1 = 5$ h à 10^4 gauss, 3 h à 130 gauss). Puis on sature la résonance nucléaire de ^{115}In et la raie électronique se déplace d'une quantité Δ.

Dans le champ de 130 gauss la diffusion de spin entre les espèces nucléaires est assez rapide pour assurer l'existence d'une température de spin unique ([12]) et nous devons donc considérer que l'irradiation réduit à zéro la polarisation des différents noyaux. Le calcul donne alors

$$\Delta = -H_n = +10.5.10^{-2} \text{ gauss};$$

le déplacement mesuré est de $+(11 \pm 1).10^{-2}$ gauss.

4. Conclusion. — L'accord entre ces deux valeurs est satisfaisant. Il apporte la première vérification expérimentale du signe de g^* prédit par la théorie. L'hypothèse du couplage neutre, qu'il confirme de façon imprécise, serait mise plus sérieusement à l'épreuve par la mesure séparée des déplacements dus à In et Sb.

(*) Séance du 5 mars 1962.

([1]) J. M. Luttinger, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 1030.
([2]) L. M. Roth, B. Lax et S. Zwerdling, *Phys. Rev.*, 114, 1959, p. 90.
([3]) G. Bemski, *Phys. Rev. Let.*, 4, 1960, p. 62.
([4]) Y. Yafet, *J. Phys. Chem. Solids*, 21, 1961, p. 99.
([5]) W. D. Knight, *Phys. Rev.*, 76, 1949, p. 1259.
([6]) J. Korringa, *Physica*, 16, 1950, p. 601.
([7]) A. W. Overhauser, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 411.
([8]) C. Ryter, *Phys. Rev. Let.*, 5, 1960, p. 10.
([9]) A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford, 1961, p. 376.
([10]) J. C. Slater et G. F. Coster, *Phys. Rev.*, 94, 1954, p. 1499. *Voir* aussi C. Hilsum et A. C. Rose-Innes, *Semi-conducting III-V Compounds*, Pergamon Press, 1961, p. 10.
([11]) R. C. Shulman, J. M. Mays et D. V. McCall, *Phys. Rev.*, 100, 1955, p. 692.
([12]) A. Abragam, *loc. cit.*, p. 154.

RADIOACTIVITÉ. — *Le spectre de raies d'électrons émis au cours de la transmutation du mercure* 193 *en or* 193. Note (*) de M. **José Sant'Ana Dionisio**, présentée par M. Francis Perrin.

Le spectre d'électrons Auger et de conversion interne émis au cours de la transmutation $^{193}Hg \rightarrow {}^{193}Au$ a été étudié avec deux spectrographes magnétiques à focalisation semi-circulaire (dont un à pré-accélération) dans le domaine énergétique de 0 à 116 keV. On analyse les valeurs expérimentales des rapports de conversion des rayonnements γ de 32,18 et 38,23 keV.

Le spectre de raies d'électrons émis au cours de la transmutation $^{193}Hg \rightarrow {}^{193}Au$ a fait l'objet de quelques études au cours des dernières années (1), (2). Toutefois pour des raisons que nous avons indiquées auparavant (3), il nous a semblé intéressant de reprendre son étude en utilisant les possibilités expérimentales offertes par le synchrocyclotron et le séparateur d'isotopes du Laboratoire Joliot-Curie de Physique Nucléaire.

Les radioisotopes de mercure ont été formés par des réactions (p, xn) induites dans l'or par des protons (énergie des protons : égale ou supérieure à 67 MeV; intensité du faisceau de l'ordre de 2,5 μA; durée d'irradiation : 4 h). Entre la fin des irradiations et le début des séparations isotopiques il y avait un intervalle moyen de 15 mn en partie pour laisser refroidir les cibles très actives (activité : plusieurs curies). Les séparations isotopiques du mercure ont été réalisées en utilisant les techniques décrites ailleurs (4), (5) (durée des séparations comprise entre 2 et 3 h).

Nous avons employé deux spectrographes magnétiques semi-circulaires fonctionnant dans les mêmes conditions que dans les études analogues sur les transmutations $^{191}Pt \rightarrow {}^{191}Ir$ (3) et $^{191}Au \rightarrow {}^{191}Pt$ (6) ($H_1 = 80$ Oe; $V = 12$ kV; $H_2 = 120$ Oe). La durée des poses réalisées était comprise entre 3 et 18 h de façon à permettre l'attribution des raies aux transmutations $^{193}Hg \rightarrow {}^{193}Au$ et $^{193}Au \rightarrow {}^{193}Pt$. Nous présentons dans cette Note les résultats relatifs à la transmutation $^{193}Hg \rightarrow {}^{193}Au$.

Le tableau I contient les énergies, les intensités relatives et l'interprétation proposée des raies que nous avons observées dans le domaine énergétique de 0 à 116 keV comparées à celles de Gillon (1) et Brunner (2).

Dans le domaine de faible énergie on observe deux bandes intenses (Auger M, N, O ou Coster Kronig) et 14 raies situées dans la région des transitions Auger L. Par ailleurs, nous identifions cinq raies avec des transitions KLL et un nombre égal de transitions KLY. En dehors de la région des électrons Auger nous avons observé 25 raies dont 16 ont été classées comme des raies de conversion de trois rayonnements γ (32,28, 38,23 et 187,0 keV). Les autres raies de conversion du rayonnement γ de 187,0 keV seront données dans une étude ultérieure sur la partie de ce spectre ayant une énergie supérieure à 116 keV. D'après l'analyse

TABLEAU I.

Spectre de raies d'électrons émis au cours de la transmutation $^{193}H \rightarrow {}^{193}Au$.

Gillon [1]. E (keV).	Brunner [2]. E (keV).	Présent travail. E (keV).	Int. rel.	Tr. Auger Niv. Conv.	E (γ).
				LLY	–
–	–	0,0-0,1	F	MMY	–
–	–	0,6-2,0	F	NNY	–
				MXY	–
				NXY	–
–	–	5,70	tf	LXY	–
–	–	(5,94)	tf		
–	–	(6,36)	f		
–	–	(6,87)	f		
–	–	(7,38)	m		
–	–	7,74	tf		
–	–	(8,21)	f		
–	–	8,52	tf		
–	–	9,14	m		
–	–	(9,35)	f		
–	–	9,55	tf		
–	–	10,15	tf		
–	–	(11,10)	tf		
–	–	(11,83)	tf		
–	17,87	–	–		
18,21	18,48	18,47	tF	L_{II}	32,20
19,96	20,26	20,26	tF	L_{III}	32,18
23,59	23,86	23,86	m	L_I	38,21
24,18	24,48	(24,52)	F	L_{II}	38,25
–	–	25,04	tf	–	–
25,97	26,28	26,32	F	L_{III}	38,24
28,74	28,98	29,01	F	M_{II}	32,16
29,18	29,39	29,46	F	M_{III}	32,20
29,62	29,90	29,88	m	M_{IV}	32,17
–	–	30,29	tf	–	–
–	–	30,85	f	–	–
31,40	31,54	31,53	m	$N_{II,\,III}$	32,13
–	–	32,02	f	$O_{II,\,III}$	32,09
–	–	32,61	tf	–	–
–	–	33,94	?	–	–
34,54	34,79	34,77	f	M_I	38,23
34,71	35,02	35,05	f	M_{II}	38,20
35,14	35,45	35,45	tf	M_{III}	38,19
–	37,55	37,49	f	N_I	38,25
–	–	38,13	tf	O_I	38,24
–	–	51,83	tf	KL_1L_1 ($^1S_0$)	–
–	–	52,26	f	–	–
–	–	52,48	tf	KL_1L_2 ($^1P_1$)	–
–	–	54,26	tf	KL_1L_3 ($^3P_1$)	–
–	–	54,87	f	KL_2L_3 ($^1D_2$)	–
–	–	56,70	tf	KL_3L_3 ($^3P_2$)	–
–	–	56,86	f	–	–
–	–	62,83	tf	KL_1M_1	–
–	–	63,05	tf	KL_1M_2	–
–	–	65,48	tf	$KL_3M_{1,2}$	–
–	–	68,05	tf	KL_2N_1	–
–	–	89,46	f	KL_3N_1	–
–	–	91,88	tf	–	–
106,00	106,02	106,1	F	K	187,0

Les raies entre parenthèses sont superposées à d'autres raies appartenant à la transition isomérique $^{193m}Hg \rightarrow {}^{193}Hg$. Quelques raies Auger L sont probablement superposées avec des raies de conversion interne.

des microdensitogrammes de nos clichés nous avons pu déterminer les rapports d'intensité des raies de conversion des rayonnements γ de 32,18 et 38,23 keV dans les sous-niveaux L et M (*voir* tableau II).

TABLEAU II.

Rapports de conversion interne théoriques et expérimentaux.

	Rapports de conversion.							
	$\frac{L_I}{L_{II}}$.	$\frac{L_I}{L_{III}}$.	$\frac{L_{II}}{L_{III}}$.	$\frac{L_I}{M_I}$.	$\frac{L_{II}}{M_{II}}$.	$\frac{L_{III}}{M_{III}}$.	$\frac{M_I}{M_{II}}$.	$\frac{M_{II}}{M_{III}}$.
			γ (32,28 keV).					
Exp.	–	–	0,82 ± 0,1	–	4 ± 1	4 ± 1	–	0,9 ± 0,1
E2	0,021	0,016	0,76	2,0	2,1	2,2	0,022	0,83
E3	0,019	0,016	0,86	1,8	1,7	1,9	0,018	0,93
			γ (38,23 keV).					
Exp.	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	1,0 ± 0,2	3,5 ± 1	3,5 ± 1	4 ± 1	0,7 ± 0,3	1,3 ± 0,4
84 % M1 + 16 % E2	(0,5)	0,4	0,8	2,0	2,1	2,2	0,5	0,9

La comparaison entre les valeurs théoriques ([7]) et expérimentales des rapports de conversion du rayonnement γ de 32,18 keV montre que ce rayonnement est un E2 ou un E3 pur. Toutefois la précision de nos mesures ne nous permet pas de choisir entre ces deux possibilités d'interprétation.

Nous avons pu établir par ailleurs à partir des valeurs théoriques et expérimentales du rapport de conversion L_I/L_{II} du rayonnement γ de 38,23 keV que ce rayonnement est un mélange, en photons, de l'ordre de 84 % M1 + 16 % E2.

Enfin, les valeurs théoriques des rapports de conversion L/M des rayonnements considérés sont systématiquement plus petits que les valeurs expérimentales correspondantes. Ce résultat est analogue à celui que nous avons déjà signalé ([6]) pour des rayonnement M1, M2 et E2 et peut s'interpréter de la même façon.

(*) Séance du 5 mars 1962.

([1]) L. P. GILLON, K. GOPALAKRISHNAN, A. DE-SHALIT et J. W. MIHELICH, *Phys. Rev.*, 93, 1954, p. 124.

([2]) J. BRUNNER, J. HALTER et P. SCHERRER, *Helv. Phys. Acta*, 31, 1958, p. 335.

([3]) J. S. DIONISIO, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2933.

([4]) R. BERNAS, J. L. SARROUY et J. CAMPLAN, in *E. M. Separation of Radioactive Isotopes*, Vienne, mai 1960, p. 121.

([5]) R. BERNAS, in *E. M. Separation of Radioactive Isotopes*, Vienne, mai 1960, p. 300.

([6]) J. S. DIONISIO, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 257.

([7]) M. E. ROSE, *Internal Conversion Coefficients*, Amsterdam, 1958; L. A. SLIV et I. M. BAND, *Tables publiées par l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S.*, Moscou, 1958.

(*Laboratoire de l'Aimant-Permanent du Centre National de la Recherche Scientifique, Orsay, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Calcul de la production multiple de particules dans les interactions $\pi^- p$ à 5 GeV.* Note (*) de M. **Roger Laverrière**, transmise par M. Francis Perrin.

Le calcul, par la théorie statistique, de la production multiple de particules dans les interactions $\pi^- p$ à 5 GeV, est fait à l'aide d'une méthode d'approximation récemment mise au point. Les résultats montrent un accord général satisfaisant avec les données expérimentales. L'influence des paramètres « volume d'interaction » et celle des états de résonance de mésons π est discutée.

1. *Introduction.* — Le calcul théorique de la production multiple de particules dans les interactions à haute énergie peut se faire à l'aide de la théorie statistique proposée par Fermi ([1]), ([2]). L'expression donnant le poids statistique d'un état final comprenant n particules d'énergie totale E (dans le C. M. S.), dont les masses sont m_i et les spins s_i est

$$W = \prod_i^n \omega_i \frac{\prod_i^n (2s_i + 1)}{\Pi N_i!} P(T)\,\rho(n, E, m_i), \tag{1}$$

ω_i est le « volume d'interaction » correspondant à la particule i. Nous considérerons trois volumes différents :

ω_1 pour les nucléons et les mésons π;

ω_2 pour les mésons K;

ω_3 pour les hypérons.

Nous prenons pour ω_1 le volume de la sphère ayant pour rayon la longueur d'onde de Compton du pion et ayant subi la contraction de Lorentz. Le rapport entre les trois volumes est, dans l'état actuel de la théorie, arbitraire; pour un premier calcul, nous avons choisi : $\omega_2 = 0{,}1\ \omega_1$ et $\omega_3 = \omega_1$. N_i est le nombre de particules indiscernables; le produit $\Pi N_i!$ comprend un nombre de facteurs égal au nombre de catégories de particules. P (T) représente le nombre de combinaisons possibles de spin isotopique compatibles avec un spin isotopique total T et une charge totale donnés. Des tables de P (T) ont été publiées ([3]). Le facteur ρ (n, E, m_i) est appelé « élément de l'espace des phases ». Dans un article récent ([4]), dont nous conserverons les notations, nous avons exposé une méthode d'approximation permettant de calculer les intégrales d'espace de phases. Nous avons montré et vérifié que la quantité ρ pouvait s'écrire :

$$\rho(n, E, m_i) = (4\pi)^n \left[\frac{3}{2\pi}\right]^{\frac{3}{2}} \frac{\left(E - \sum_1^n m_i\right)^{n-1}}{(n-1)!} \frac{\left(\prod_1^n \varepsilon_i p_i\right)}{\left(\sum_1^n p_i^2\right)^{\frac{3}{2}}}. \tag{2}$$

Le calcul des premiers facteurs ne présente pas de difficulté. Pour obtenir les valeurs moyennes intervenant dans le dernier facteur, nous employons une méthode de Monte-Carlo.

2. *Calcul des probabilités d'états finaux dans les interactions* $\pi^- p$ à 5 GeV. — La détermination des états finaux physiquement possibles après une interaction $\pi^- p$ à 5 GeV se fait en considérant les conservations de l'énergie, de l'étrangeté et du nombre de baryons. A cette énergie, les particules rencontrées après l'interaction sont : les nucléons et antinucléons N et $\overline{\mathrm{N}}$; les mésons π, K et $\overline{\mathrm{K}}$; les hypérons Λ, Σ et Ξ. Pour tenir compte des effets de résonance rencontrés entre certains couples de particules, nous avons introduit les particules intermédiaires, instables, N*, K* et Λ^* ([5]) qui se désintègrent suivant le mode $X^* \rightarrow X + \pi$.

Nous avons pu ainsi écrire environ 90 états finaux. Le calcul de leur poids statistique à l'aide de (1) et (2) fut fait sur un ordinateur I. B. M. 650; il dura environ 35 h.

Le tableau suivant indique les probabilités relatives des séries d'états finaux physiquement observables (certains proviennent d'états intermédiaires du type $N^* + m\pi$, $\Lambda + K^* + m\pi$, ...).

Série.	m_{max}.	%.
$N + m\pi$	7	79,7
$\Lambda + K + m\pi$	5	6,5
$\Sigma + K + m\pi$	4	5,6
$\Xi + 2K + m\pi$	2	0,1
$N + K + \overline{K} + m\pi$	4	1,8
$N + N + \overline{N} + m\pi$	1	6,3

70 états finaux correspondent à une probabilité supérieure à 0,001 %.

3. *Discussion des résultats.* — Le nombre moyen de π créés est 2,25 et le nombre maximal 6; ces deux résultats sont en parfait accord avec les données expérimentales ([6]).

D'autre part, nous savons que la section efficace inélastique $\pi^- p$ à 5 GeV est de l'ordre de 25 mb, que celles correspondant à la production d'hypérons et à la production de paires $K\overline{K}$ sont chacune de l'ordre de 1 mb, c'est-à-dire environ 4 % de la section efficace totale ([7]). Si donc la production de mésons π est prévue correctement par la théorie, celle d'hypérons apparaît un peu forte, celle de paires $K\overline{K}$ un peu faible, celle d'antinucléons beaucoup trop grande. L'accord, en ce qui concerne les particules étranges peut s'obtenir par modification des volumes d'interaction. Trois versions furent essayées : celle déjà utilisée avec $\omega_2 = 0,1\ \omega_1$, $\omega_3 = \omega_1$; puis $\omega_2 = 0,5\ \omega_1$, $\omega_3 = 0,8\ \omega_1$; enfin $\omega_2 = 0,1\ \omega_1$, $\omega_3 = 0,5\ \omega_1$. Nous avons trouvé (Y représente les hypérons) :

Versions.	$N + m\pi$.	$Y + K + m\pi$.	$N + K + \overline{K} + m\pi$.	$N + N + \overline{N} + m\pi$.
I.	79,7 %	12,2 %	1,8 %	6,3 %
II.	43,8	28,2	24,6	3,4
III.	84,9	6,5	1,9	6,7

La deuxième version conduit à de mauvais résultats, c'est la troisième qui est la plus satisfaisante.

De plus, une autre modification importante s'impose : il faudrait tenir compte des résonances entre mésons π qui ont été tout récemment mises en évidence et qui conduisent à l'introduction des nouvelles particules ω, ρ, η et ζ, ainsi que d'autres résonances π—Y. Cette modification diminuerait très sensiblement la production d'antinucléons : en effet, le nombre de réactions, 5, qui conduisent avec des probabilités non négligeables à leur production, n'est pas modifié, alors que le nombre total de réactions possibles s'accroît considérablement (320 environ au lieu de 90).

Un calcul est actuellement effectué qui tient compte de cette modification.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) E. Fermi, *Prog. Theor. Phys.*, 5, 1950, p. 570.

(2) F. Cerulus et R. Hagedorn, C.E.R.N. Report 59-3; R. Hagedorn, *Nuovo Cim.*, 15, 1960, p. 434.

(3) Y. Yeivin et A. de Shalit, *Nuovo Cim.*, 1, 1955, p. 1147; V. S. Barashenkov, et B. M. Barbasev, Suppl. *Nuovo Cim.*, 7, 1957, p. 19.

(4) R. Laverrière, *Nucl. Phys.*, 1962 (sous presse).

(5) M. Alston, L. Alvarez et al., *Phys. Rev. Let.*, 5, 1960, p. 520; 6, 1961, p. 300.

(6) G. Maenchen et al., *Phys. Rev.*, 108, 1957, p. 850; G. Philbert, E. J. Burge, B. P. Edwards, A. Kamal et D. J. Prowse, *Congrès de Venise*, 1957.

(7) *Conférence on High Energy Physics*, Rochester, 1960.

(8) E. Pickup et al. (Brookhaven), *Phys. Rev. Let.*, 7, 1961, p. 192; B. Maglic, L. Alvarez et al. (Berkeley), *Phys. Rev. Let.*, 7, 1961, p. 178; A. Pevsner et al., *Phys. Rev. Let.*, 7 1961, p. 421; R. Barloutaud et al. (Saclay), *Phys. Rev. Let.*, 8, 1962, p. 32.

(*Institut de Physique nucléaire de Lyon.*)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Calcul de la longueur anodique efficace et du volume sensible des compteurs de Geiger-Müller à parois de verre et couche conductrice externe.* Note (*) de MM. **André Birot** et **Daniel Blanc**, transmise par M. Gaston Dupouy.

La distribution du potentiel à l'intérieur du détecteur est obtenue sur un ordinateur I.B.M. 650 par une méthode numérique d'itérations successives. On détermine ainsi la forme exacte du volume sensible, et l'importance relative des divers paramètres. Certaines propriétés expérimentales sont confirmées.

L'emploi de compteurs de Geiger-Müller à cylindre de verre et graphitage externe pour des mesures absolues (dosage de gaz radioactifs, dosimétrie) nous a conduits à calculer avec exactitude la forme de leur volume sensible défini comme étant la région du détecteur limitée par les surfaces équiflux partant des deux points du fil anodique pour lesquels le champ électrique est égal à sa valeur de démarrage : dans toute cette région, l'efficacité est égale à la valeur qu'elle possède au centre du détecteur.

La figure 1 donne les notations et schématise le modèle de détecteur employé : AB et EF sont à la tension du fil, et la région CD est à la masse. Les intervalles BC et DE sont isolants; la variation du potentiel électrique dans ces régions est linéaire.

Grouse et Rathgeber [1] ont calculé le volume sensible de détecteurs de même géométrie, mais pour une cathode de longueur infinie, et des régions à la haute tension également de longueur infinie. Il en résulte des incertitudes, gênantes pour les applications pratiques, et nous avons repris le calcul par une méthode quelque peu différente, en attribuant au détecteur sa géométrie exacte.

A partir de l'équation de Laplace et pour les conditions aux limites correspondant à la répartition des tensions sur la surface interne du cylindre de verre, nous avons employé un ordinateur I. B. M. 650 pour développer une méthode itérative permettant de déterminer le potentiel en tout point du compteur. Les calculs sont arrêtés au moment où deux valeurs successives calculées pour le même point présentent une différence négligeable pour la précision demandée. La figure 2 donne le résultat obtenu pour $c = d = 1$, et le seuil V_D de démarrage; un certain nombre de surfaces équipotentielles et de surface équiflux y ont été représentées.

On déduit de ce graphique la variation de la longueur anodique efficace en fonction de la longueur isolée sur le cylindre de verre. La figure 3 ($c = 1$) donne la variation de $l = L - L_c$ en fonction de (V_d/V) (V, tension de fonctionnement) pour $d = 0,1$, $0,5$ et 1. Pour $d = 0,1$, la longueur efficace est inférieure à la longueur graphitée de la cathode, ce qui confirme les mesures de Baptista, Cordeiro et Galvao [2]. Par contre, pour $d = 1$, la longueur efficace peut être supérieure à la longueur graphitée, comme l'a montré D. Blanc [3]. La figure 4, enfin, donne la variation de 1 en

fonction de (V_d/V) pour $d = 1$ et pour $c = 0,1$ et $c = 1$. Pour $c > 1$, la longueur graphitée de la cathode n'a plus aucune influence sur la répartition du potentiel; on atteint alors le domaine étudié par Grouse et Rathgeber (1). Le seuil de démarrage augmente rapidement lorsque L_c diminue, ce qui confirme les résultats de l'expérience (4).

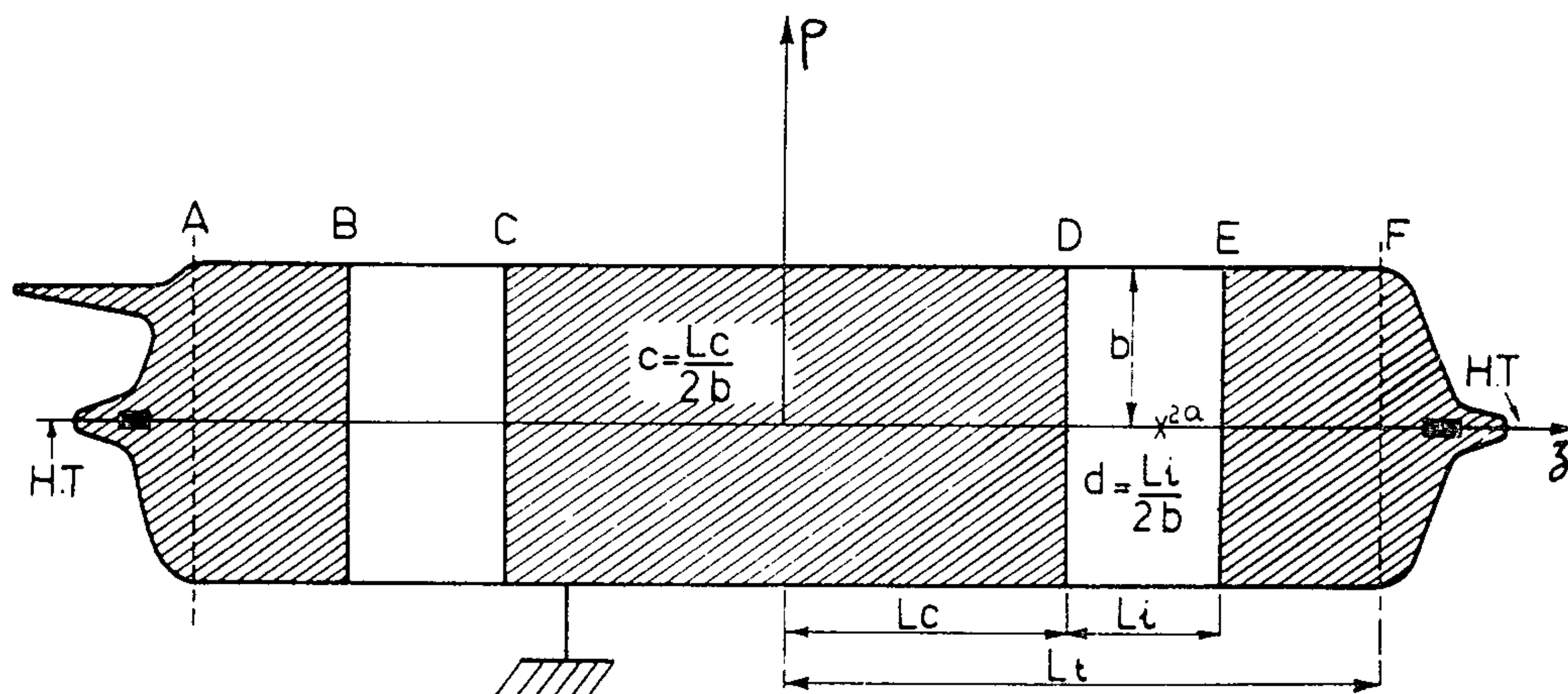


Fig. 1.

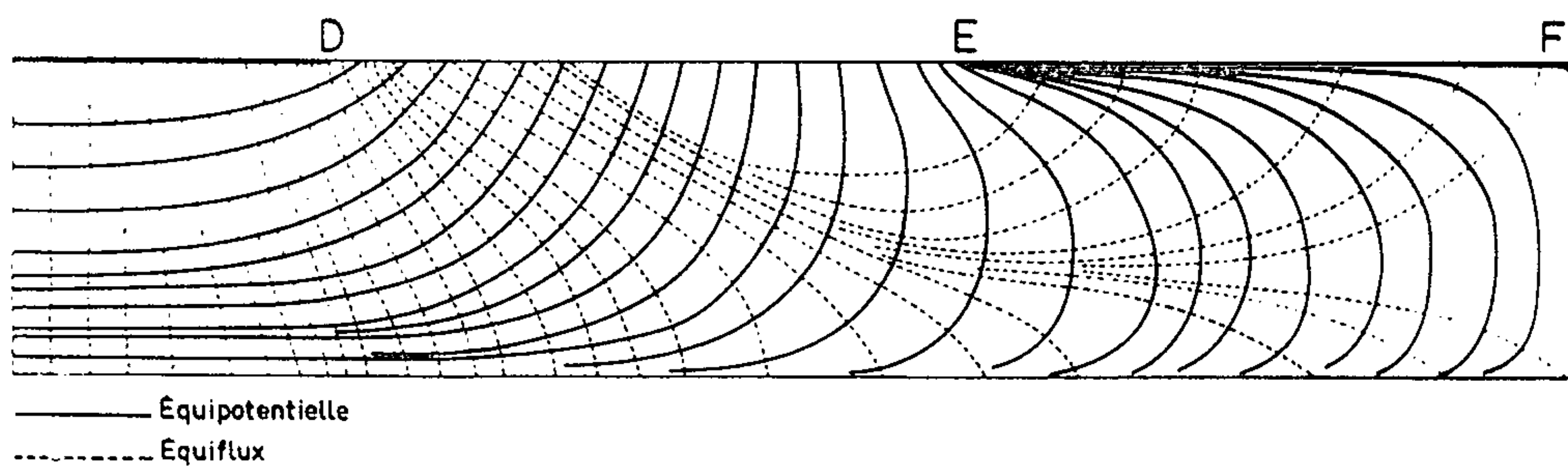


Fig. 2.

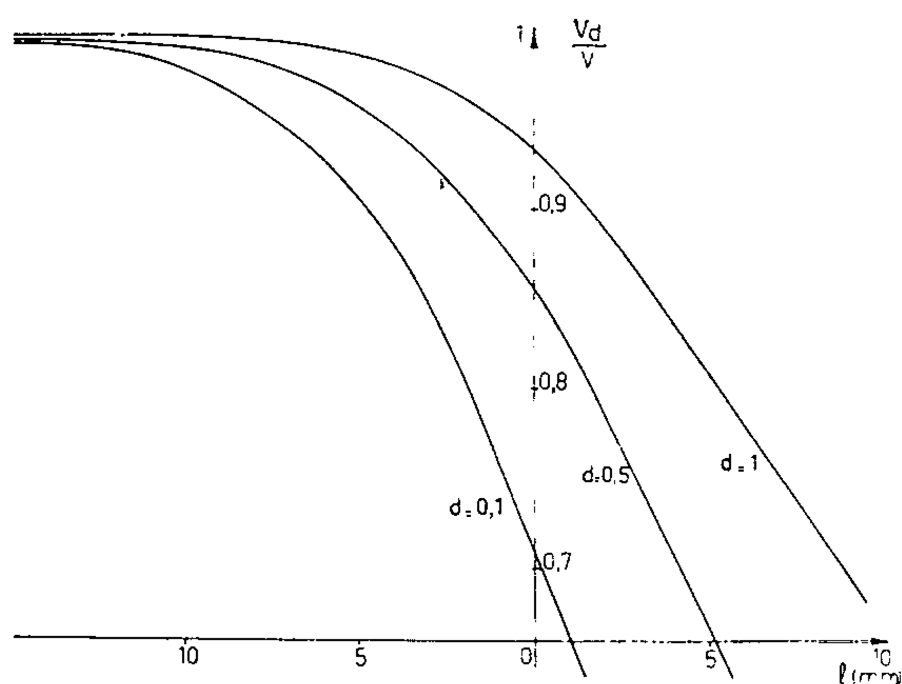


Fig. 3.

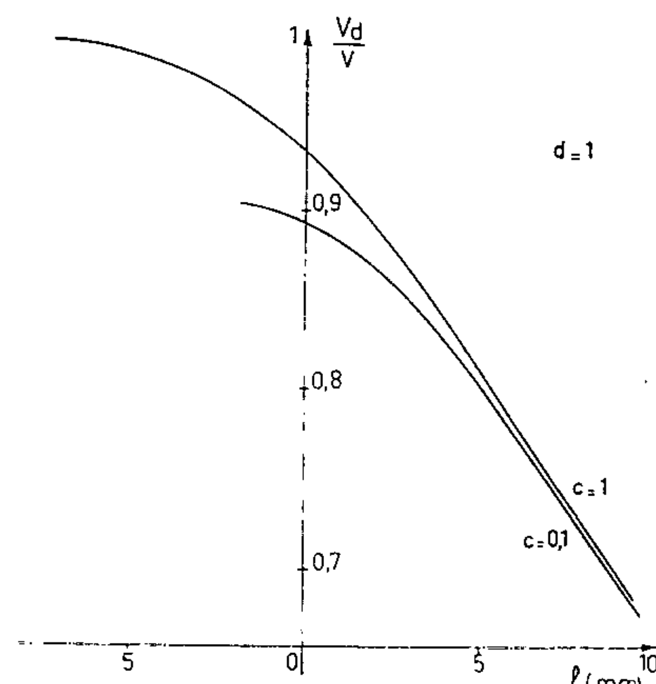


Fig. 4.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) P. J. Grouse et H. D. Rathgeber, *Il Nuovo Cimento*, 6, 1957, p. 717.
(2) A. M. Baptista, R. H. Cordeiro et J. P. Galvao, *Rev. Fac. Ci Lisboa*, 4 B, 1955, p. 5.
(3) D. Blanc, *Il Nuovo Cimento*, 1, 1955, p. 128.
(4) D. Blanc, *Il Nuovo Cimento*, 6, 1957, p. 974.

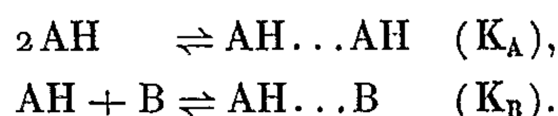
(*Centre de Physique nucléaire, Faculté des Sciences de Toulouse.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Complexation des alcools avec un solvant accepteur. Étude des mélanges ternaires en résonance magnétique nucléaire.* Note de MM. **Claude Lussan**, **Bernard Lemanceau** et Mme **Nicole Souty**, présentée par M. Paul Pascal.

La liaison hydrogène se manifeste en résonance magnétique nucléaire par un déplacement vers les champs faibles, de la raie du proton engagé dans cette liaison. De nombreux travaux (1 à 7) ont décrit l'influence de la température et de la dilution dans un solvant complexant ou non.

Nous montrons ici que l'étude des mélanges ternaires permet de déterminer la variation de la constante d'écran du proton hydroxyle quand il s'établit une liaison hydrogène.

Le système alcool (AH), solvant complexant (B) et solvant inerte (S) est le siège d'équilibres qui, à faible concentration en alcool, se réduisent à



$$2\,\mathrm{AH} \rightleftharpoons \mathrm{AH}\ldots\mathrm{AH} \quad (\mathrm{K_A}),$$
$$\mathrm{AH}+\mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{AH}\ldots\mathrm{B} \quad (\mathrm{K_B}).$$

Soient x_{0a}, x_{0b}, x_{0s} les fractions molaires initiales, de l'alcool (évalué en monomère), du solvant complexant et du solvant inerte ($x_{0a}+x_{0b}+x_{0c}=1$), d et c le nombre de moles de dimères et de complexes. En tenant compte des divers coefficients d'activité γ_A, γ_B, γ_C, γ_D et en posant $u = d/x_{0a}$ et $v = c/x_{0a}$ les constantes s'écrivent

$$\mathrm{K_A}=\frac{u\gamma_D[1-x_{0a}(u+v)]}{x_{0a}\gamma_A^2[1-(2u+v)]^2}, \tag{1}$$

$$\mathrm{K_B}=\frac{v\gamma_C[1-x_{0a}(u+v)]}{\gamma_A\gamma_B[1-(2u+v)][1-x_{0s}-x_{0a}(1+v)]} \tag{2}$$

et le déplacement chimique par rapport au monomère

$$\delta = u\delta_A + v\,\delta_B, \tag{3}$$

δ_A et δ_B sont les déplacements chimiques du proton engagé dans le dimère et le complexe, par rapport au proton du monomère.

Les calculs montrent que δ est une fonction de x_{0a} et x_{0s}.

1° Pour x_{0s} constant on peut faire varier x_{0a} et x_{0b}; la limite de δ lorsque x_{0a} tend vers zéro est

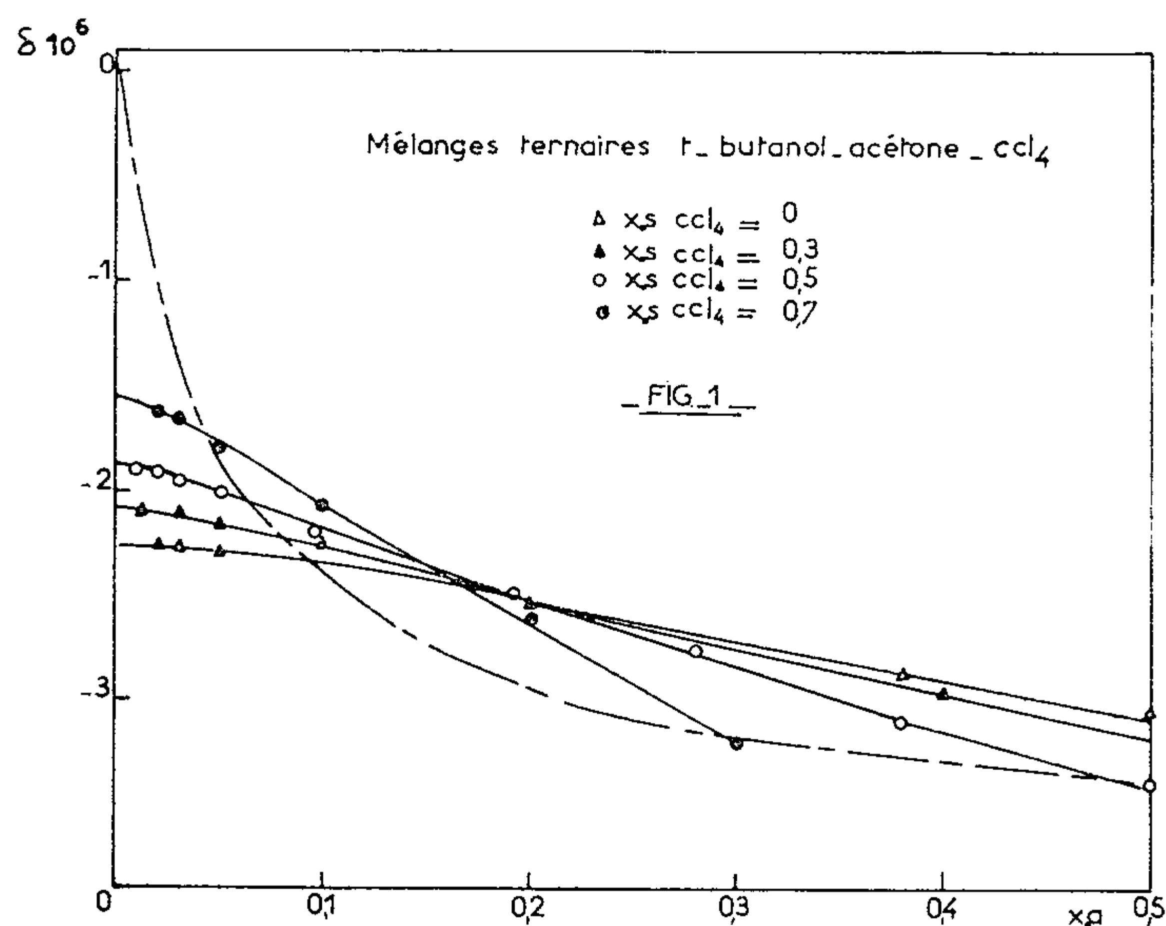
$$\delta_0=\frac{\mathrm{K_B}\dfrac{\gamma_A\gamma_B}{\gamma_C}(1-x_{0s})}{1+\mathrm{K_B}\dfrac{\gamma_A\gamma_B}{\gamma_C}(1-x_{0s})}\,\delta_B. \tag{4}$$

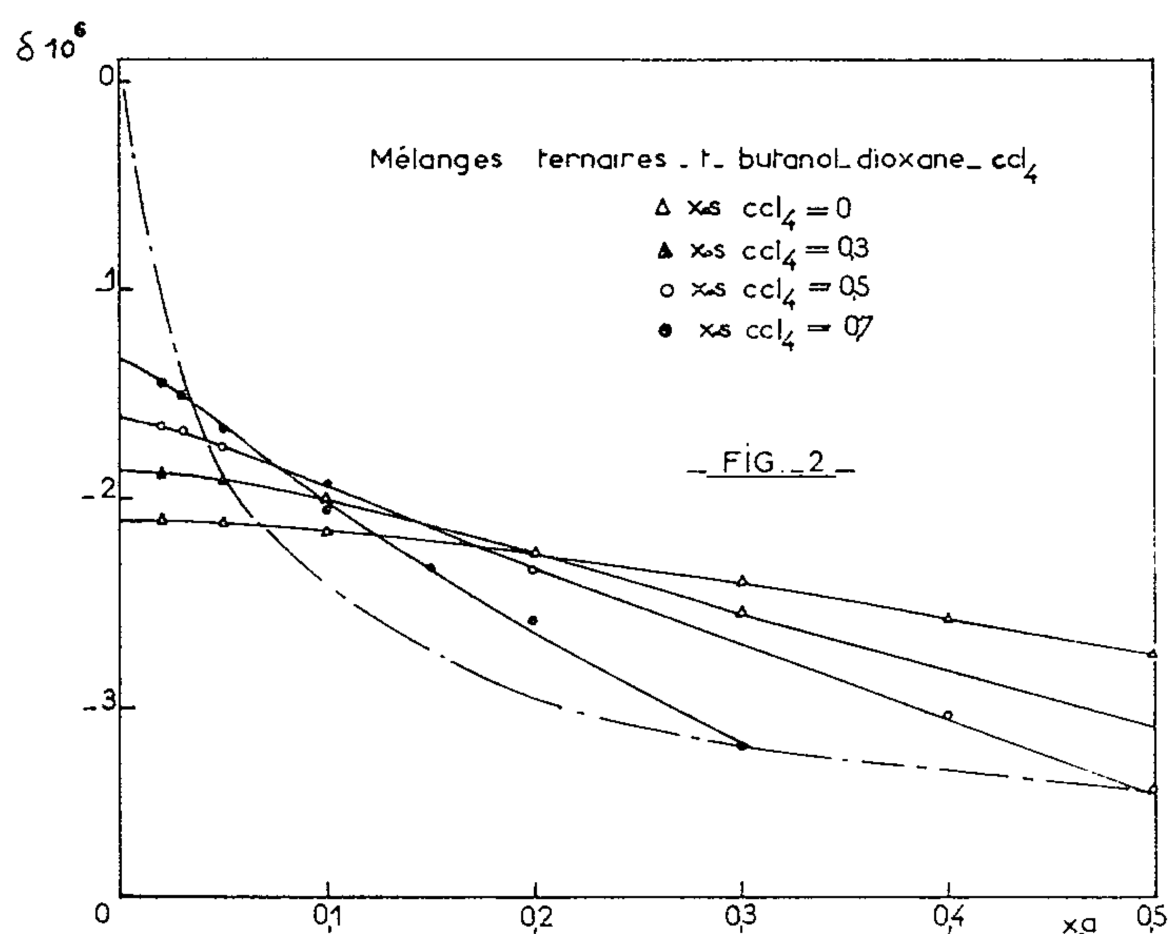
Cette limite est indépendante de la structure du dimère de l'alcool, mais les pentes à l'origine en dépendent.

2° Dans les systèmes tels que $x_{0a}=x_{0b}$, la limite de δ est nulle lorsque $x_{0a}=0$.

Étude expérimentale. — Les systèmes étudiés sont : terbutanol, acétone, tétrachlorure de carbone et terbutanol, dioxane, tétrachlorure de carbone.

Les produits ont été desséchés sur tamis moléculaire « Linde » et les spectres réalisés à l'aide du spectrographe « Trub Taüber » à 25 MHz.





Nous avons choisi comme référence interne la raie des groupes méthyle du terbutanol.

Les figures 1 et 2 représentent les variations de δ en fonction de x_{0a} dans le cas des systèmes ternaires contenant l'acétone et le dioxane respectivement. La figure 3 représente le cas où $x_{0a} = x_{0b}$ tendent vers zéro.

La courbe $x_{0a} = x_{0B}$ traduisant les variations de δ en fonction de x_{0A} et des paramètres K_A et K_B, δ_A et δ_B, ne peut être exploitée que dans le cas de faibles autoassociations.

Résultats. — L'expression $K'_B = K_B (\gamma_A \gamma_B / \gamma_C)$ est calculée à partir de la formule (4) en éliminant δ_B entre deux équations dans lesquelles x_{0s} prend deux valeurs, dont la valeur $x_{0s} = 0$.

Le tableau I indique les valeurs de K'_B calculées pour différents couples de points.

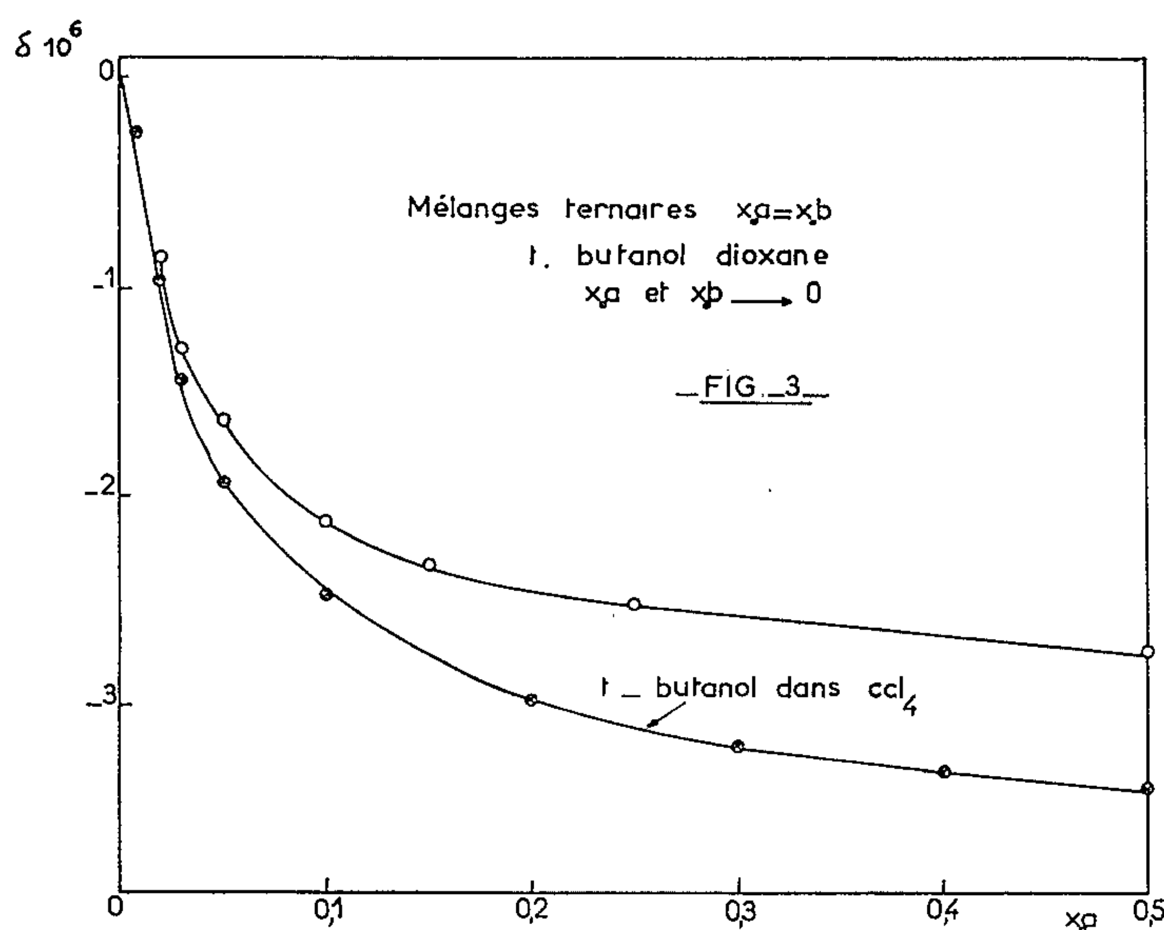


TABLEAU I.

x_{0s}.	K'_B (*t*-butanol, acétone).	K'_B (*t*-butanol, dioxane).
0,7	4,2	2,9
0,5	4,4	2,4
0,3	4,2	2,6

K'_B apparaît donc comme constant. On en déduit que le rapport des coefficients d'activité varie peu dans l'intervalle de concentration étudié.

Cette propriété permet de calculer les déplacements chimiques du proton hydroxylique des complexes *t*-butanol acétone et *t*-butanol dioxane égaux respectivement à — 2,76 et — $2,9.10^{-6}$.

(1) E. D. BECKER, U. LIDDEL et J. N. SHOOLERY, *J. Mol. Spectroscopy*, nº 2, 1, 1958.
(2) G. MAVEL, *Thèse*, Paris, 1961.
(3) P. HUYSKENS, TH. H. ZEEGERS et J. J. CAPART, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 68, 1959, p. 55.
(4) J. C. DAVIS, K. S. PITZER et C. N. R. RAO, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1744.
(5) Mlles M. MARTIN et F. HERAIL, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1994.
(6) M. SAUNDERS et J. B. HYNE, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 1319.
(7) M. B. LEMANCEAU, C. LUSSAN et Mme N. SOUTY, *J. Chim. Phys.*, février 1962.

(*Faculté des Sciences de Bordeaux, Laboratoire de Chimie physique.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Obtention de protoxyde de fer compact par frittage.* Note (*) de MM. **Gérard Vagnard** et **Jack Manenc**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le frittage du protoxyde de fer pur à haute température, conduit à un produit ayant plus de 10 % de porosité, alors que le frittage sous pression donne une porosité inférieure à 1 %. L'oxyde fritté sous pression est formé de grains de l'ordre de 35 μ.

L'étude que nous avons entreprise (1) des propriétés physiques du protoxyde de fer nécessite la fabrication d'échantillons de quelques millimètres cubes de volume sans porosité, formés de grains équiaxes et de composition déterminée. On peut obtenir des échantillons de protoxyde d'environ 1 mm d'épaisseur en oxydant dans un mélange hydrogène-vapeur d'eau, du fer pur (2). La structure de tels échantillons n'est pas satisfaisante, l'oxyde obtenu est formé de grains polygonisés, fragiles. On peut aussi fondre du protoxyde dans un moule de fer; c'est une méthode que nous employons par ailleurs. Enfin on peut fritter le protoxyde. Le frittage a l'avantage de donner des échantillons de grandes dimensions, à partir desquels nous envisageons de fabriquer des éprouvettes d'essais mécaniques.

Nous avons recherché les meilleures conditions de frittage, d'abord sans pression à chaud puis avec pression à chaud. Le protoxyde a été préparé par réaction à l'état solide : un mélange de poudres de fer pur et de Fe_2O_3 était comprimé à froid puis porté à haute température. La réaction se produisait au bout de quelques heures dès 800°C et elle s'accompagnait d'un frittage. Nous avons donc procédé par la suite de la manière suivante : les poudres ont été mélangées en proportions voulues et des pastilles comprimées à froid ont été frittées en faisant varier différents paramètres : pression d'agglomération à froid, température de frittage, atmosphère du four, granulométrie des poudres, durée du frittage. Comme condition de référence, on a choisi un frittage après compression sous 1 t/cm^2, effectué en atmosphère d'argon, à 1080°C pendant 15 h. Une augmentation de la durée de frittage ou de la température n'améliorait pas la compacité, pas plus qu'un accroissement de la pression d'agglomération au-delà de 1 t/cm^2, qui tendait à donner des pastilles feuilletées. Les autres paramètres ne jouaient pas sensiblement, toutes choses égales par ailleurs, et la porosité était supérieure ou égale à 10 % environ. Nous avons alors essayé de fritter sous pression à haute température (3). La température de 1080°C a été choisie comme température maximale compatible avec la résistance mécanique du matériel de compression. Un montage simple permettait d'exercer une pression variable, entre 220 et 600 kg/cm^2 suivant la dimension de l'échantillon. La poudre, mélange fer-Fe_2O_3 était tassée dans un moule en fer technique,

un piston d'alumine séparé du produit par une pastille de fer pur transmettait la pression. La pression était maintenue pendant la durée entière du traitement à haute température sous un vide d'environ 10^{-2} mm Hg.

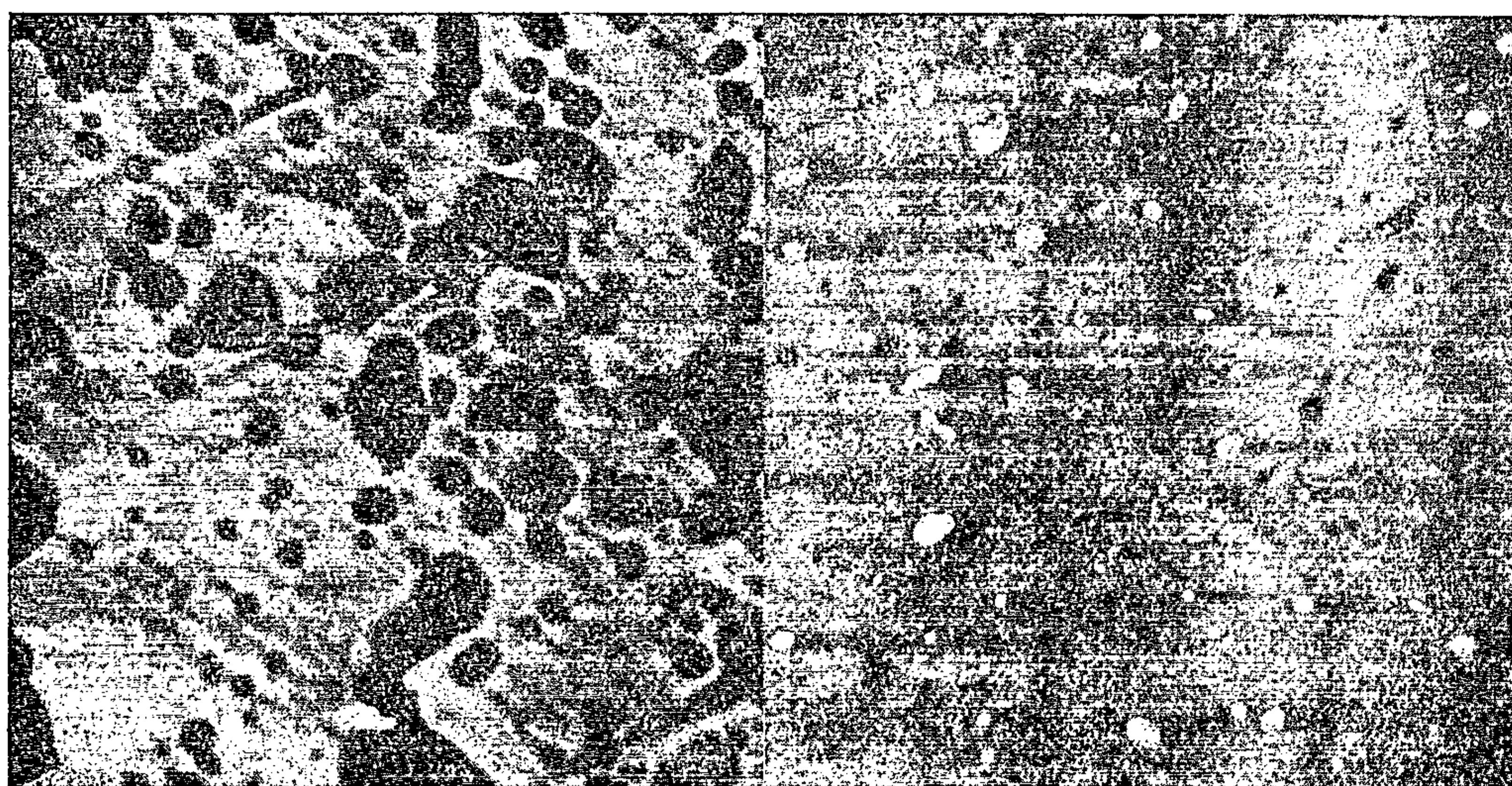


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Coupe d'un échantillon fritté sans pression à 1080°C (G × 400).
Fig. 2. — Échantillon fritté pendant 5 h à 1080°C sous pression 220 kg/cm² (G × 400).



Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Échantillon fritté sous pression 15 h à 1080°C (G × 400).
Fig. 4. — Échantillon poli et attaqué 5 s; chloral, 40 % (G × 400).

L'échantillon était refroidi rapidement par escamotage du four et soufflage d'air comprimé pour éviter la transformation du protoxyde en magnétite et fer.

Pour un maintien de 5 h à 1080°C sous une pression de 220 kg/cm² (*fig.* 2) la porosité était nettement plus faible que dans le produit fritté sans pression (*fig.* 1). Après 15 h dans les mêmes conditions, la porosité était inférieure à 1 %. La figure 3 montre une coupe d'échantillon ainsi traité. Avec une pression de 650 kg/cm², l'échantillon obtenu était compact au bout de 3 h. Nous avons constaté une croissance des grains cristallins pendant le frittage sous pression. Leur diamètre moyen était de l'ordre de 35 μ alors que pour les échantillons frittés sans pression il était de l'ordre de 1 μ. Ce diamètre moyen était d'autant plus grand que la température était plus haute (4). La figure 4 montre l'aspect des grains mis en évidence par polissage électrolytique et attaque 5 s dans le chloral à 40 % de ClH.

Des échantillons compacts ont été obtenus en utilisant uniquement de la poudre de Fe_2O_3, le fer étant alors fourni par le moule. Les grains cristallins avaient une forme allongée dans le sens du courant de diffusion du fer qui était venu réduire l'oxyde supérieur. Le diamètre maximal de ces grains pouvait atteindre quelques dixièmes de millimètre. Dans tous les cas le protoxyde obtenu était saturé en fer et lors du refroidissement il pouvait se produire une légère précipitation aux joints des grains.

Nous avons examiné la perfection de ces grains par diffraction des rayons X et par micrographie, et nous avons constaté que la désorientation y était inférieure à 1 mn d'arc (limite de sensibilité de notre méthode), alors que les cristaux de protoxyde obtenus par oxydation sur le fer avaient des désorientations comprises entre quelques minutes et quelques degrés d'arc. Ce résultat peut s'expliquer par la recristallisation qui s'opère durant l'opération de frittage sous pression et qui est à l'origine de l'accroissement de la taille des grains cristallins.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) J. MANENC, G. VAGNARD et J. BENARD (sous presse).
(2) J. D. MACKENZIE et C. E. BIRCHENALL, *Corrosion*, 13, 1957, p. 783.
(3) R. POINTUD, CH. RISPAL et M. LE GAREC, *Revue de Métallurgie*, 56, 1959, p. 68.
(4) B. LERSMACHER et S. SCHOLZ, *Arch. Eisenh.*, 32, 1961, p. 421.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet de la lumière polarisée circulaire sur une solution de galactose.* Note de M. **Paul Corriez**, présentée par M. Jean Wyart.

Une solution de galactose a été exposée à un faisceau de lumière polarisée circulaire, soit droite, soit gauche. Le dispositif expérimental était identique à celui qui avait été utilisé pour observer et mesurer l'effet de la lumière polarisée circulaire sur une solution de glucose [1]. Il comportait ainsi une lampe à vapeurs de mercure, une cuve à lame parallèle à circulation d'eau destinée au refroidissement, et deux polaroïdes dont l'association et la disposition donnaient la lumière circulaire désirée.

La composition de la solution était, de même :

Galactose........................	200 g
Merseptyl à 1 %..................	10 ml
Eau distillée : quantité suffisante pour 1000 ml	

Le « merseptyl » est un antiseptique nécessaire pour empêcher l'altération des solutions sucrées par culture et par fermentation. Il a pour formule :

Acide éthylmercurithiosalicylique....	1 g
Monoéthanolamine................	1 g
Borate de sodium.................	0,50 g
Eau distillée : quantité suffisante pour 100 ml	

Les résultats obtenus pour les solutions irradiées sont donnés dans les tableaux suivants où figurent les rotations polarimétriques mesurées pour des solutions observées à l'aide d'un polarimètre Zeiss au centième de degré, en tubes de 4 dm de long, avec la radiation D du sodium et des durées d'exposition de T (heures). Les rotations A_i représentent les mesures polarimétriques effectuées sur les solutions ayant subi l'action de la lumière polarisée, soit droite, soit gauche; les rotations A_t sont relatives aux solutions témoins, c'est-à-dire placées dans les mêmes conditions, mais soustraites à l'action des radiations lumineuses. Dans la colonne ΔA, ont été ajoutées les différences $\Delta A = A_i - A_t$, différences qui sont soit positives, soit négatives.

Ces résultats confirment ceux qui avaient été obtenus avec les solutions de glucose : on peut constater en effet que, de même qu'avec le glucose, les rotations A augmentent avec les temps d'exposition pour les solutions irradiées en lumière circulaire droite, et diminuent dans le cas de l'emploi de la lumière gauche. On peut constater cependant que, dans le cas des solutions de galactose, la lumière circulaire gauche semble avoir une action quantitativement moins importante que la lumière droite, les

différences ΔA étant, pour une même durée d'exposition de 200 h : ΔA = — 0,29 pour le glucose et ΔA = — 0,72 pour le galactose. Ceci peut être attribué à la différence de constitution stéréochimique de ces hexoses.

T (h).	A_i (degrés).	A_t (degrés).	ΔA.
	Lumière polarisée circulaire gauche.		
0	+61,21	+61,21	-
50	60,00	60,25	—0,25
100	59,97	60,42	—0,55
150	59,70	60,30	—0,60
200	59,48	60,10	—0,72
	Lumière polarisée circulaire droite.		
0	+61,46	+61,46	-
50	63,25	62,20	+1,05
100	63,75	62,00	+1.75
150	67,05	61,95	+5,10
200	68,40	61,75	+6,65

La formation d'acides lactiques, par scission de la molécule de galactose, puis oxydation ou réduction des atomes de carbone des groupes 1, 3, 4 ou 6, selon l'hypothèse d'A. Valeur est encore envisagée dans le cas du galactose et sa vérification fera l'objet d'une publication ultérieure.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 106.

(*Faculté de Pharmacie, Paris.*)

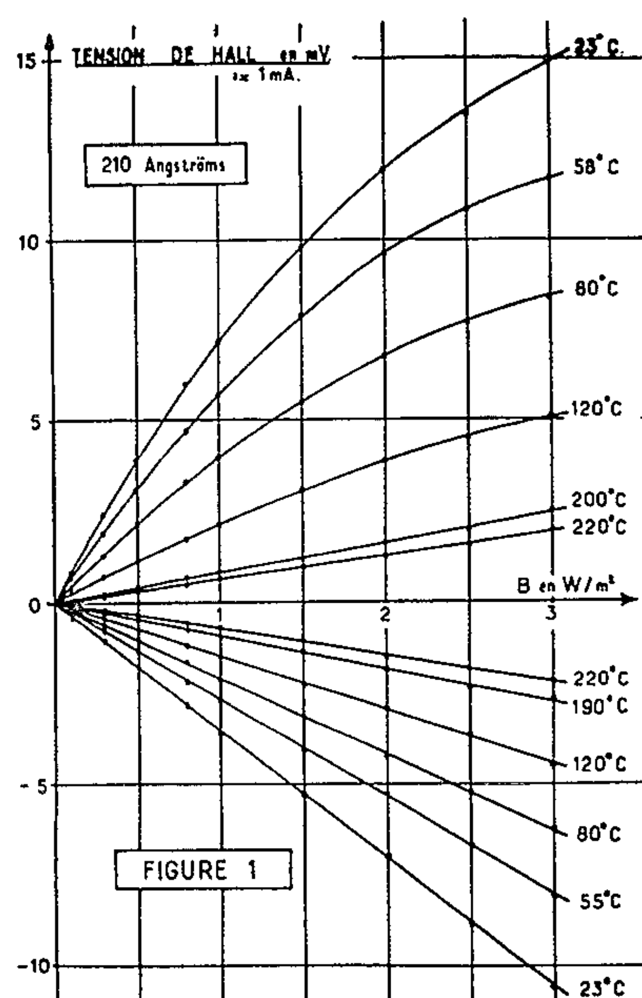
COUCHES MINCES. — *Évolutions thermiques de l'effet Hall des lames minces de bismuth. Résultats expérimentaux.* Note (*) de MM. **Antoine Colombani** et **Pierre Huet**, présentée par M. Gustave Ribaud.

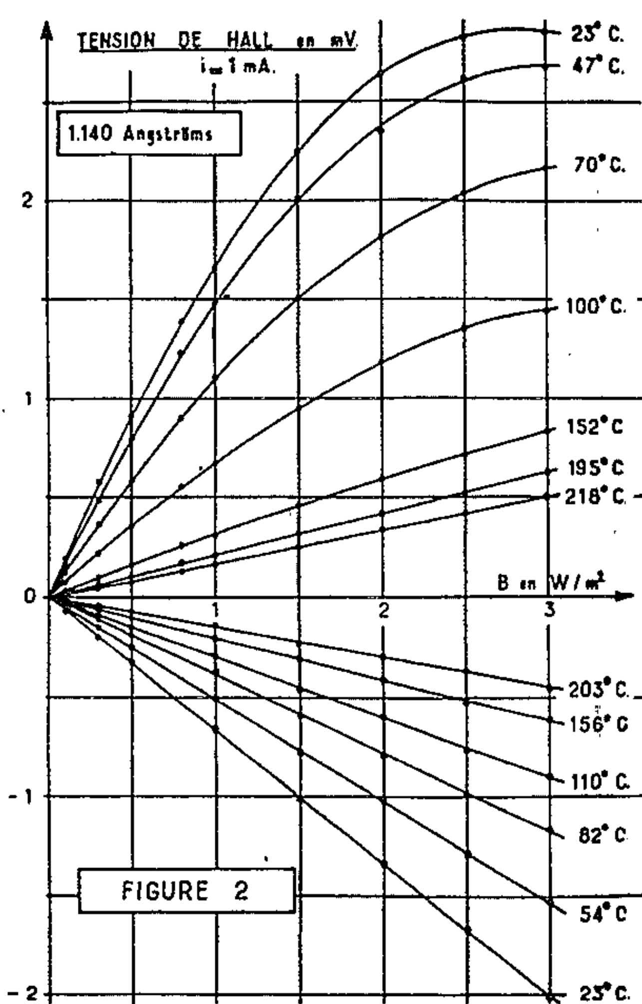
Nous avons, dans des publications antérieures (1), donné les résultats concernant l'effet Hall des lames minces de bismuth préparées suivant la technique des « sandwiches » (2) et recuites à une température supérieure à leur point de fusion, les mesures étant faites après retour à la température ambiante.

La présente publication résume l'ensemble des résultats expérimentaux que nous avons acquis au sujet de l'évolution thermique de l'effet Hall perpendiculaire de lames préparées suivant la même technique.

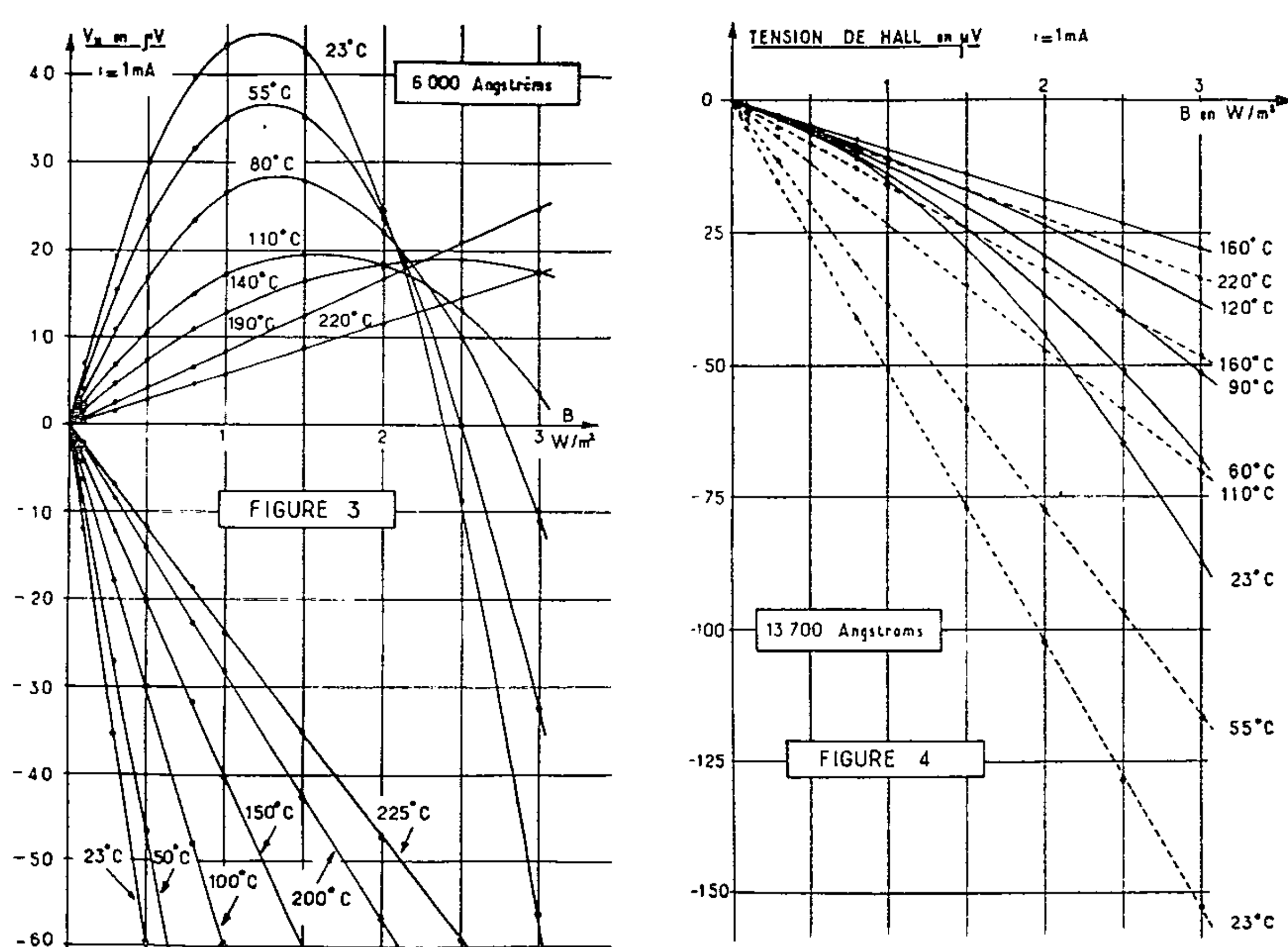
Les lames ont été disposées dans un four très plat, d'une épaisseur n'excédant pas 6 mm, placé dans l'entrefer d'un électroaimant. Une enceinte cylindrique, fermée par les pièces polaires de l'électroaimant et mise en communication avec une pompe à diffusion, maintenait four et lame sous un vide de 10^{-6} mm Hg. La température des lames a atteint 300°C. Nous avons suivi l'évolution de la tension de Hall à champ magnétique constant, en fonction de la température. Après chaque intervalle de 30 à 50°C, la température était stabilisée. Nous étudiions alors, durant ces paliers, les variations de la tension de Hall avec l'induction, entre 0 et 3 W/m².

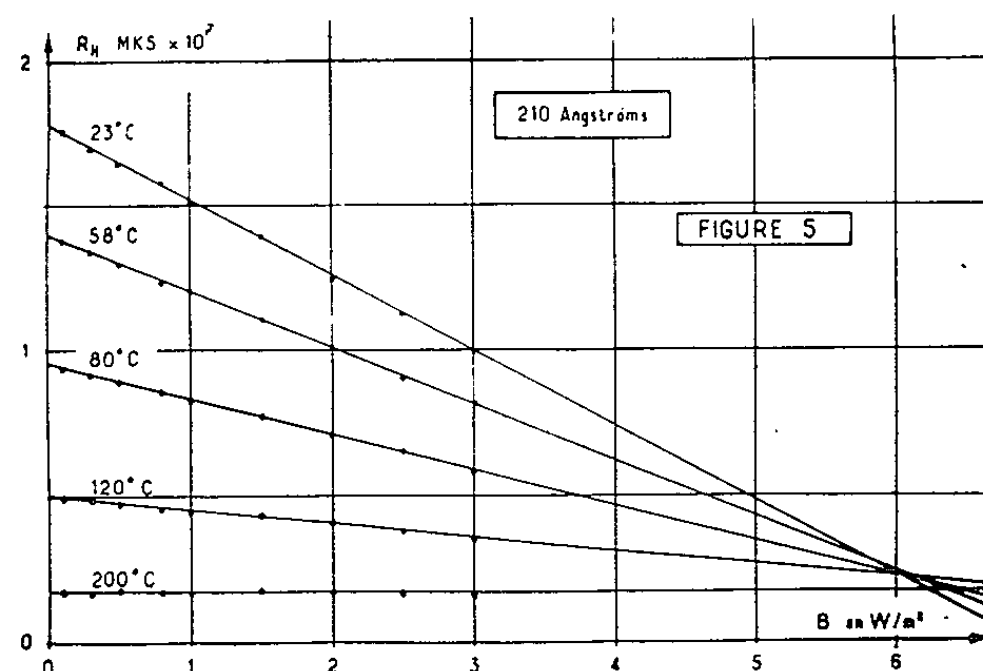
Nous avons constaté que : *Aussi longtemps que la température n'a pas dépassé* 220°C, *la tension de Hall est rigoureusement proportionnelle à*





l'induction et le coefficient de Hall est négatif. Sa valeur est voisine de $-0{,}7 \cdot 10^{-7}$ m³/Cb. *Les variations de la tension de Hall (fig.* 1, 2, 3 et 4) *sont rigoureusement réversibles aussi bien en fonction du champ magnétique que de la température. Lorsque la température* 230°C *est atteinte, la tension de Hall reste alors rigoureusement nulle jusqu'à la fusion* (270°C) *et au-delà.*

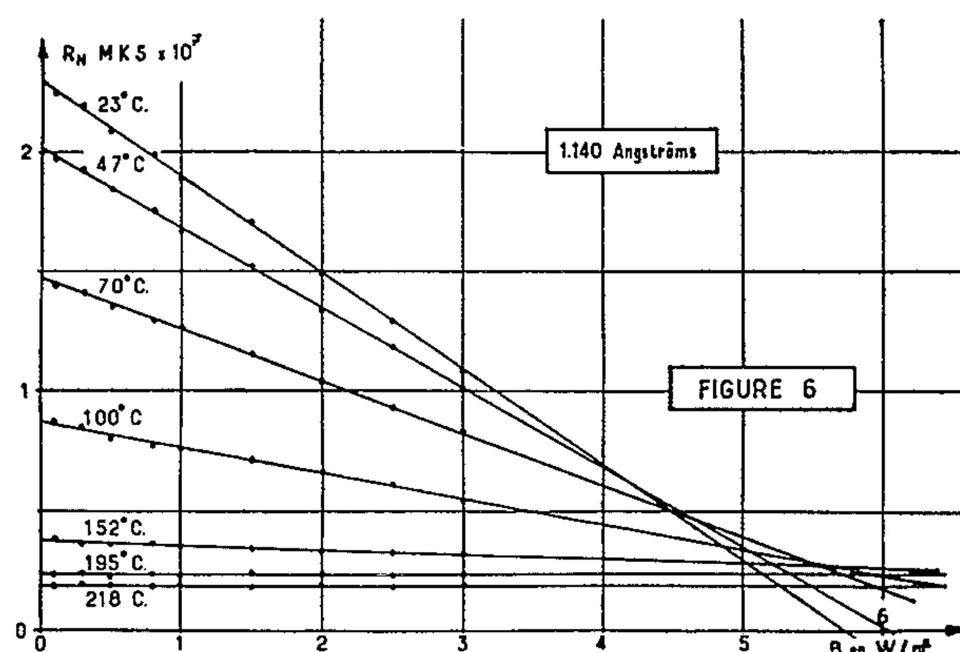


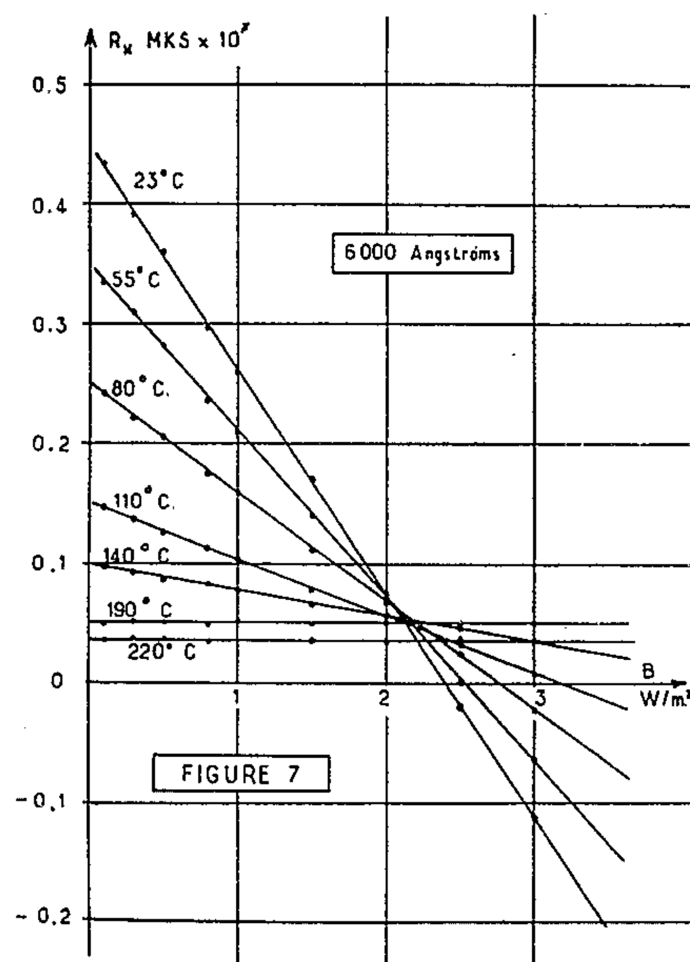


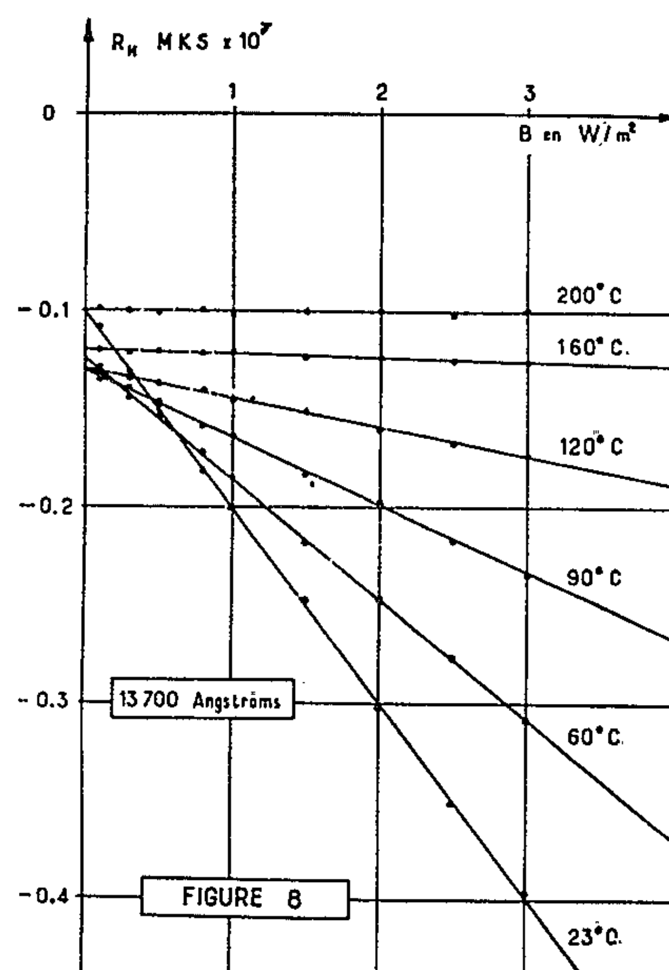
Au refroidissement la tension de Hall est nulle jusqu'à 230°C, puis réapparaît alors brusquement *avec un signe opposé au précédent. Le coefficient de Hall correspondant est alors positif.* Il y a toutefois *exception* pour *les couches épaisses,* la couche de 13 700 Å d'épaisseur conserve un coefficient négatif au refroidissement.

Les courbes traduisant les variations de la tension de Hall avec l'induction B *sont des droites au-dessus de* 200°C, *puis présentent à partir de cette température une concavité négative* qui s'accentue de plus en plus au refroidissement.

Après retour à la température ambiante, *les effets Hall obtenus sont rigoureusement réversibles aussi bien en fonction du champ magnétique que de la température.*







Le fait essentiel apparu après recuit au-delà de 230°C puis fusion, est donc que *le coefficient de Hall devient fonction de l'induction et de l'épaisseur des lames*. Les courbes des figures 5, 6, 7 et 8 représentant les variations du coefficient de Hall R_H en fonction de l'induction B sont, pour une température donnée, *pratiquement des droites.*

(*) Séance du 5 mars 1962.

(¹) A. COLOMBANI et P. HUET, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1344.

(²) A. COLOMBANI et P. HUET, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 755.

[*Laboratoire de Physique. Collège Scientifique universitaire, Mont-Saint-Aignan, Rouen (S.-M.).*]

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude au microscope électronique en transmission de l'interaction des défauts produits à l'interface par oxydation de fer pur.* Note (*) de M. **Jacques Maldy**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons oxydé des feuilles minces de fer de très haute pureté et nous avons observé en transmission le métal proche de l'interface. En plus de la formation d'une polygonisation et d'un enrichissement en impuretés et en dislocations, nous avons pu mettre en évidence l'existence d'une sursaturation en défauts ponctuels à l'interface.

Des feuilles minces de fer de zone fondue et de fer électrolytique de 5/100e de millimètre d'épaisseur sont oxydées à 800°C dans un mélange H_2-H_2O (1). L'oxyde formé est le protoxyde de fer. Le métal proche de l'interface est alors aminci par une méthode qui sera décrite ultérieurement.

Dès le début de l'oxydation apparaissent des dislocations tout d'abord isolées, puis en amas complexes. Dans le fer de zone fondue une partie de ces dislocations s'arrangent en sous-joints de polygonisation (*fig.* 1). Puis, lorsque progresse l'oxydation, les dislocations présentent un nombre de plus en plus élevé de « crans ». En même temps apparaissent des taches sombres de 70 à 1000 Å de diamètre (*fig.* 2 et 5). Le fait que ces taches apparaissent toujours en sombre et qu'elles sont sensibles à l'orientation de la platine porte-objet, élimine la possibilité d'une pollution superficielle ou d'une attaque électrochimique. Par ailleurs, il est possible de résoudre en anneaux les plus grandes de ces taches. Tout ceci nous permet de voir dans ces taches des boucles de dislocation à différentes étapes de croissance. Il faut noter que l'aspect de certaines plages se rapproche fort de celui obtenu dans du cuivre irradié par les neutrons (2). De la présence de ces boucles et de la configuration complexe des dislocations on peut déduire l'existence d'une sursaturation en défauts ponctuels à l'interface. Enfin, en augmentant la vitesse d'oxydation, une précipitation apparaît sur les dislocations (*fig.* 3).

La comparaison des deux sortes de fer nous montre qu'une diminution de la pureté augmente la densité des précipités et des lacunes à l'interface, empêche toute polygonisation et élargit la zone perturbée. Il semble douteux qu'une simple interaction des dislocations et des impuretés suffise entièrement pour bloquer les dislocations. C'est ainsi que dans le fer de zone fondue certaines dislocations témoignent d'une stabilité exceptionnelle. Nous pensons que ce sont les « crans » qui bloquent ces dislocations. En effet, certaines dislocations probablement accidentelles et dépourvues de crans se déplacent facilement pendant l'observation (*fig.* 4). Le rôle des impuretés serait donc de faciliter la formation de crans en augmentant la sursaturation en lacunes à l'interface. Il nous faut donc supposer

une liaison entre atomes d'impuretés et lacunes. Plusieurs auteurs ont déjà formulé cette conclusion ([3a]), ([3b]).

Le comportement de la « couche à cristallisation confuse » observée par Sifferlen ([4]) s'explique alors par la formation et l'interaction de diverses imperfections; il y a simultanément création de dislocations par les contraintes interfaciales ([1]), enrichissement en impuretés insolubles dans l'oxyde et apparition de lacunes. La diffusion des lacunes est retardée par leur liaison avec les impuretés, ce qui produit une sursaturation locale



Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Fer de zone fondue oxydé 1 h, $p_{H_2O}/p_{H_2} = 2,2$ (G × 35 000).
On remarque la déformation du réseau hexagonal sous l'action des tensions.
Fig. 2. — Fer de zone fondue oxydé 3 h 30 mn (G × 40 000).



Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Fer de zone fondue oxydé 20 mn à 850°C, $p_{H_2O}/p_{H_2} = 2,7$ (G × 26 000).
Fig. 4. — Fer de zone fondue oxydé 30 mn (G × 32 000).
On note la déformation des traces du glissement et le glissement dévié.

en défauts ponctuels. Cette sursaturation s'élimine par formation de boucles, de crans ou même de spirales ([5]). Les crans ainsi formés freinent le déplacement des dislocations. Quant aux impuretés elles se trouvent par là-même rassemblées autour des boucles et des « crans » améliorant ainsi le bloquage. Ainsi conformément aux observations déjà effectuées ([1]), ([4]), la couche perturbée sera fonction de la pureté et de la vitesse d'oxydation, elle devra disparaître par diffusion au bout d'un certain temps, sauf dans les

fers impurs; enfin dans le fer de zone fondue, seule subsistera une couche polygonisée. Quant aux lacunes, elles pourraient être dues en partie au départ des atomes de fer vers la couche d'oxyde.

En conclusion, la microscopie électronique en transmission nous a permis de confirmer entièrement les hypothèses sur la nature de la couche perturbée à l'interface fer-oxyde de fer.

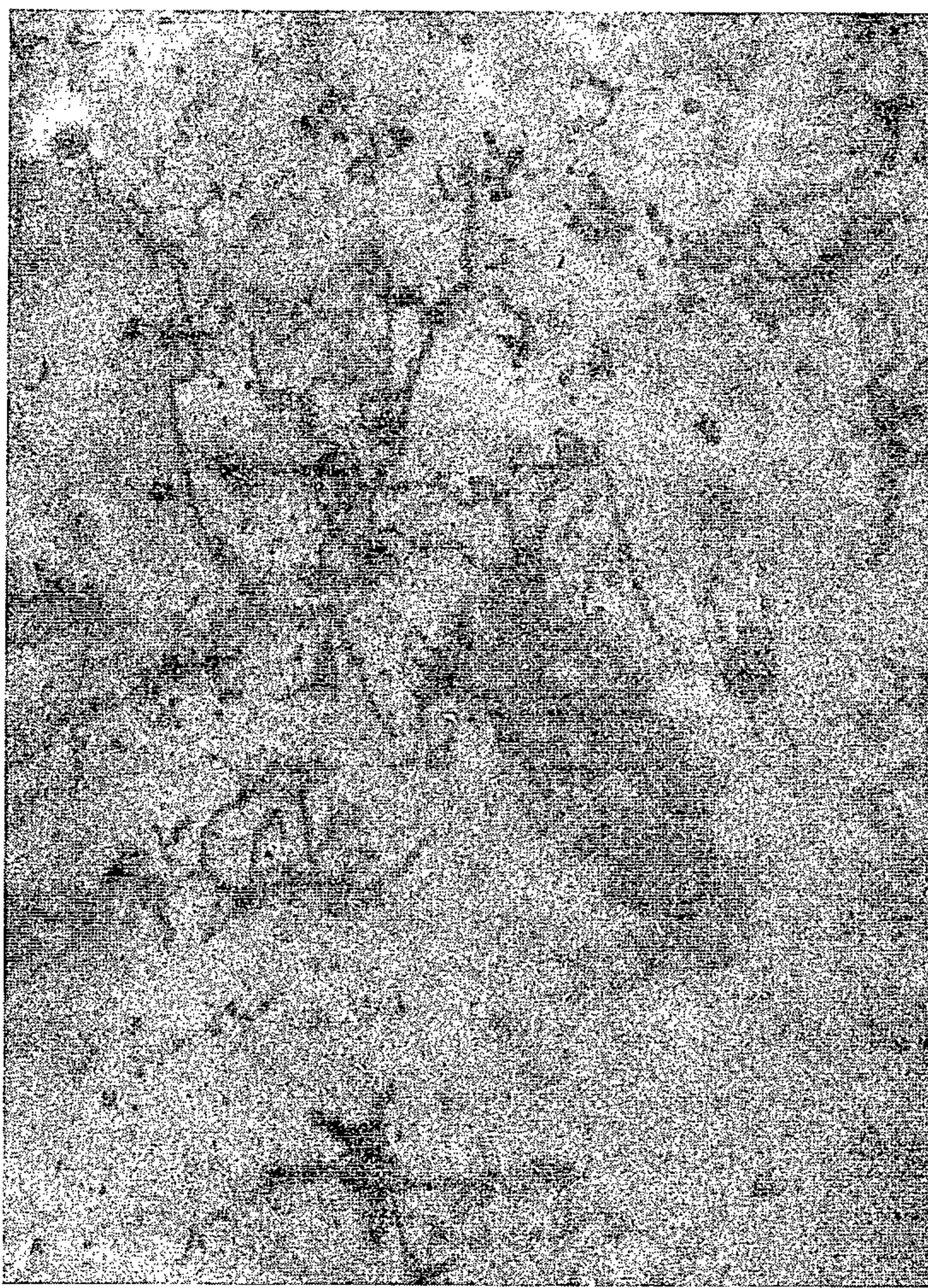


Fig. 5. — Fer électrolytique oxydé 3 h 30 mn (G × 40 000).
On notera la présence de boucles et de dislocations probablement hélicoïdales.

Nous avons pu expliquer le comportement de cette couche grâce à l'observation d'une interaction des dislocations et des lacunes, interaction facilitée par les impuretés.

(*) Séance du 5 mars 1962.
(1) J. Maldy, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 272.
(2) J. Silcox et P. B. Hirsch, *Phil. Mag.*, 4, 1959, p. 1356.
(3) *a*. G. Thomas, *Phil. Mag.*, 4, 1959, p. 606; *b*. B. S. Berry, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 741.
(4) R. Sifferlen, *Thèse*, Paris, 1958.
(5) H. Kimura, R. Maddin et D. Kuhlmann-Wilsdorf, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 145.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence des impuretés et de la structure frittée sur les coefficients de diffusion en volume et aux joints des grains du fer dans le nickel.* Note (*) de M. **Pierre Guiraldenq**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le rôle des impuretés et de la présence de pores dus à un frittage partiel, observé antérieurement sur le fer [1], [2], [3] a été confirmé dans le cas de la diffusion du fer radioactif dans le nickel.

Pour confirmer le rôle des impuretés et de la présence des pores dans un métal fritté sur la diffusion en volume et aux joints des grains observé primitivement dans le cas de l'autodiffusion du ^{59}Fe dans le fer, nous avons comparé différentes variétés de nickel, d'origines aussi diverses que possible, au point de vue de la diffusion du fer radioactif ($^{55}Fe + {}^{59}Fe$).

L'étude du facteur impuretés a nécessité un choix de matériaux dont le tableau suivant donne les analyses. :

	Co.	Cu.	Mn.	Fe.	C.	Si.	S.
Ni Mond	0,05	0,005	–	0,05	0,02 à 0,05	–	0,005
Ni électrolytique	0,15	0,020	–	0,03	Traces	Traces	Trace
Ni commercial (AT)...	0,50	0,05 à 0,10	0,15 à 0,20	0,10 à 0,15	0,02	0,05	0,005
Ni allié au Mn........	–	–	1,6	Traces	0,1	–	–

La mesure des coefficients de diffusion en volume D_v et du produit $D_j\delta$ pour les joints de grains est réalisée sur un même échantillon par la méthode de Gruzin généralisée que nous avons déjà préconisée [4].

Dans l'intervalle de températures 900-1150°C, la représentation graphique de $\log D_v = f(1/T)$ montre que les points obtenus diffèrent peu quelle que soit la composition du métal. L'énergie d'activation moyenne est $Q_v = 61\,000$ cal/at-g et le facteur de fréquence D_{0v} est égal à 0,8 $cm^2.s^{-1}$ (*fig.* 1). Ces résultats sont en bon accord avec ceux de l'autodiffusion du nickel [5], [6] et suggèrent que la diffusion du fer dans le nickel est comparable à l'autodiffusion du nickel, du moins pour la diffusion en volume. Au contraire, pour les joints de grains, l'énergie d'activation est bien supérieure à celle de l'autodiffusion, soit $Q_j = 52\,000$cal/at-g. Mais dans ce cas, la vitesse de diffusion intergranulaire de ($^{55}Fe + {}^{59}Fe$) est d'autant plus grande que la teneur globale en impuretés du nickel est plus élevée (*fig.* 2).

L'amplitude de ce phénomène augmente si, outre la présence d'impuretés, on choisit une structure poreuse pour établir un courant permanent de lacunes entre les pores et les joints de grains. L'obtention d'un tel résultat n'est possible qu'en réalisant certaines conditions structurales [3] et si les équations de Fick sont toujours vérifiées.

Le choix s'est porté sur deux structures poreuses, au départ très différentes :

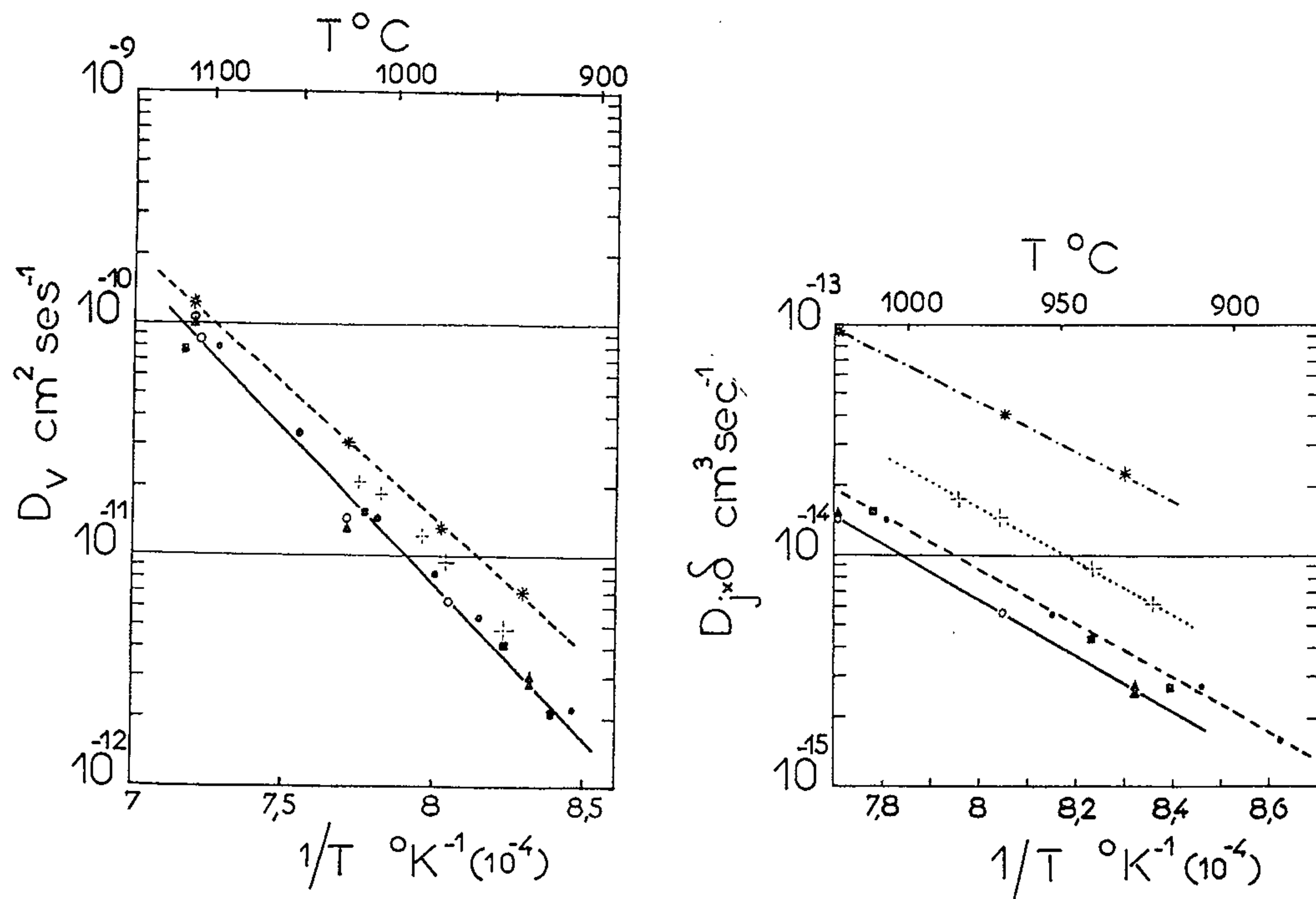


Fig. 1. — Variation des coefficients de diffusion en volume en fonction de la température.

Fig. 2. — Variation du produit $D_j\delta$ en fonction de la température pour la diffusion intergranulaire.

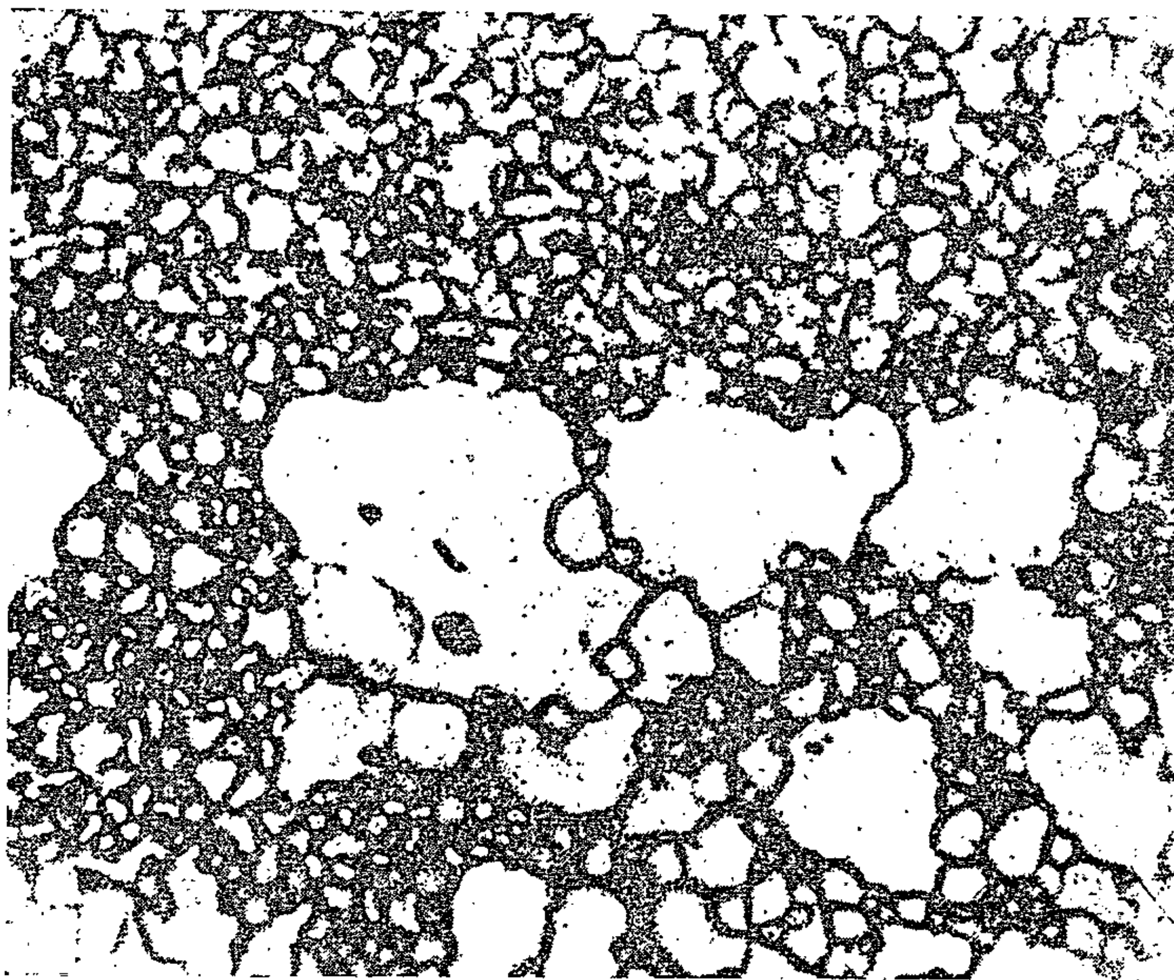


Fig. 3. — Autoradiographie du Ni électrolytique poreux (99,8 %) traité à 941°C pendant 8 jours correspondant à une profondeur de 70 μ (G × 20).

▲ 99,9 %; ■ 99 %; -¦- 99,8 % poreux;

○ 99,8 %; ● 98 %; ★ 99 % fritté.

a. un nickel électrolytique brut (99,8 %) n'ayant subi aucune compression préalable, et seulement soumis à des traitements thermiques de 15 h à 950°C, qui présente un grand nombre de pores, surtout aux joints de grains (taille des grains : 100-300 μ);

b. un nickel fritté à partir d'une poudre de pureté 99 % (O_2 = 0,5 %, C = 0,1 %, S = 0,005 %, Fe = 0,1 %, Cu = 0,05 %), comparable au Ni (AT) rendu compact sous la pression de 3 t/cm², puis recuit sous hydrogène 24 h à 950°C. Le pourcentage de pores est plus élevé et leur répartition est statistique (taille des grains : 10 μ). Les résultats montrent que les vitesses de diffusion intergranulaire sont 2,5 à 5 fois plus fortes que pour le nickel compact, quelle que soit sa teneur en impuretés et la similitude des résultats pour ces deux structures poreuses confirme l'hypothèse de l'élimination progressive des lacunes émises par les pores, grâce à leur drainage par les joints (*fig*. 2).

Enfin les coefficients de diffusion en volume sont peu différents, mais l'énergie d'activation est inférieure à celle du métal compact, d'environ 10 000 cal/at-g pour le nickel *b* (*fig*. 1), ce qui justifie l'importance des lacunes.

Ainsi, à côté du rôle essentiel joué par les impuretés dans la diffusion intergranulaire, l'identité des résultats obtenus pour le nickel et le fer γ fritté, confirme l'importance du mécanisme de diffusion lacunaire dans les métaux cubiques faces centrées, aussi bien en volume qu'aux joints de grains.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) C. Leymonie et P. Lacombe, *Mém. Scient. Rev. Mét.*, 4, 1960, p. 285.
(2) P. Guiraldenq et P. Lacombe, 4e *Colloque Mét. Spéc.*, C. E. A. Saclay, p. 105, juin 1960.
(3) P. Guiraldenq, M. Aucouturier, G. Cizeron et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 99.
(4) P. Guiraldenq, M. Aucouturier et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1317.
(5) H. Burgess et R. Smoluchowski, *J. Appl. Phys.*, 26, 1955, p. 491.
(6) W. R. Upthegrove et M. J. Sinnott, *Trans. A. S. M.*, 50, 1951, p. 1031.

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur les réactions du glyoxal avec le polyisoprène-1.4 cis.* Note (*) de MM. **Christian Pinazzi** et **René Pautrat**, présentée par M. Georges Champetier.

Diverses réactions ont été envisagées en vue d'obtenir des substances qui, tout en conservant sensiblement le substrat hydrocarboné initial, posséderaient une réactivité chimique nouvelle. Il est possible d'obtenir des polyisoprènes modifiés par action de thiols ([1]), de thioacides ([2]), d'halogénoacides ([3]) ou d'oléfines ([4]). Pour ce dernier cas, la condition imposée au réactif est l'appauvrissement de sa double liaison en électrons π, celle du motif isoprénique étant au contraire enrichie par l'effet du méthyle voisin. Cette structure serait aussi favorable à l'addition de réactifs aldéhydiques intervenant selon une réaction de Prins ([5]). L'addition du carbonyle dépend beaucoup de sa structure; dans ces conditions, le glyoxal nous a paru être le réactif de choix pour une addition simple ou bien catalysée par des acides (protonés ou de Lewis). Il convient aussi de ne pas négliger la réactivité des hydrogènes α-méthyléniques du polyisoprène qui pourrait aussi expliquer la fixation du glyoxal.

Des expériences avaient été faites avec le méthanal ([6]), mais des cyclisations se produisaient et il en résultait des substances plus ou moins bien définies. Les réactions sont faites en tubes scellés avec du caoutchouc naturel purifié, séché sous vide d'azote désoxygéné, et du glyoxal anhydre préparé selon Harries ([7]). Ce réactif est ajouté à la solution xylénique contenant 2 % de caoutchouc et éventuellement le catalyseur $AlCl_3$-NaCl. En l'absence d'oxygène, la solution est chauffée pendant 2 h à 120°, ou encore sans catalyseur, à 180° durant 45 mn. Une réaction a lieu aussi à froid; après 48 h de contact une quantité importante de glyoxal est fixée, mais le produit obtenu est en grande partie insoluble. Dans tous les cas, l'insoluble est séparé, purifié par extractions successives à l'acétone, tandis que la fraction soluble est précipitée par le méthanol, redissoute dans le benzène puis reprécipitée et lavée plusieurs fois. Le produit obtenu est séché sous vide poussé. La quantité de glyoxal fixé est évaluée d'après la teneur en oxygène; à partir de cette donnée, on détermine le taux de fixation n. A titre d'exemple, le tableau I donne les valeurs obtenues dans quatre cas.

Les produits obtenus à froid sont insolubles dans les principaux solvants même à l'ébullition. Leur structure réticulée ne fait donc pas de doute. Les substances formées par réaction à 180° sont solubles à condition que $m < 0,4$ tandis que si $0,6 < m < 0,9$, l'insolubilité est à peu près complète. Enfin, il est possible d'extraire du milieu réactionnel le polyisoprène inaltéré en quantité d'autant plus notable qu'on a opéré à plus basse température. Nous avons pensé que le trimère hydraté du glyoxal pourrait aussi réagir avec le polyisoprène. Il est aisé de l'introduire dans

le caoutchouc par simple malaxage. Le mélange, chauffé en bombe ou dans un malaxeur permettant de travailler à l'abri de l'oxygène, réagit au-dessus de 175° et donne, par exemple, les dérivés (III) et (IV).

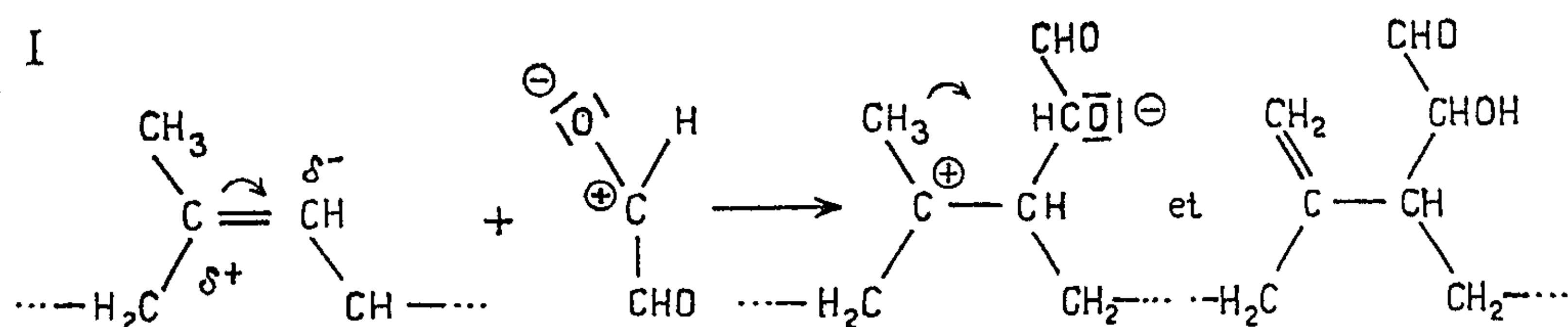
TABLEAU I.

	Polyisoprène. — Témoin. Solution 2% (180°-45 mn).	Polyisoprène-glyoxal. (I) Solution 2% (180°-45 mn).	(II) Solution 2% (120°-120 mn) (catal. 4%).	(III) Solide (bombe) (180°-60 mn).	(IV) Solide (malaxeur) (220°-8 mn).
C %............	86,71	75,94	77,49	79,66	81,49
H %............	12,76	10,03	10,85	10,64	11,68
O %............	0,29	12,65	10,08	8,23	5,33
m (*)...........	-	0,8	0,7	1	1
n (**)...........	0	32	24	19	11

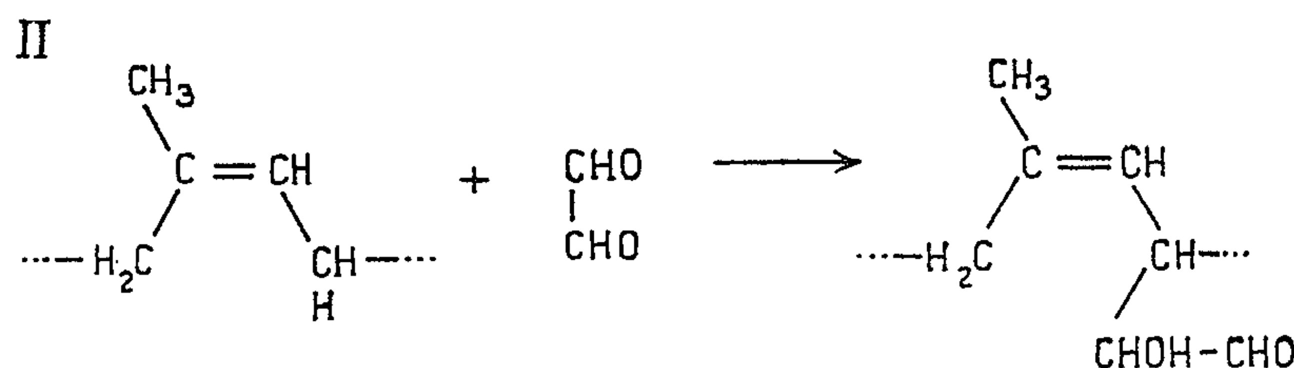
(*) *m*, rapport molaire entre le glyoxal et l'unité isoprénique, avant réaction.
(**) *n*, nombre de molécules de réactif fixées en moyenne sur une fraction de chaîne de 100 unités C_5H_8

L'étude spectrographique met en évidence les bandes d'absorption infrarouge de 1 080 cm^{-1} (éthers oxydes), de 1 720 cm^{-1} (carbonyles) et 3 350 cm^{-1} (oxhydryles). La présence des carbonyles est confirmée par une oxydation douce au chromate de *t*-butyle. Il se forme des acides α-alcools. Les carboxyles sont dosés par KOH dans la pyridine. Par chauffage en milieu HCl, il se forme du CO_2 en quantité notable. La présence des —CHOH— a été confirmée grâce à l'estérification par l'anhydride acétique ou le chlorure d'acétyle [11]. Ce qui précède permet d'admettre que le glyoxal se fixe au polyisoprène-1.4 cis sous forme de groupes latéraux aldéhydes α-alcools. L'indice *n* étant généralement élevé, il est possible d'escompter une transformation profonde des propriétés de l'élastomère initial. Par analogie avec la fixation du phénylglyoxal sur le méthylènecyclohexane [8], un schéma réactionnel (I) est proposé; cependant la réactivité α-méthylénique ne permet pas d'écarter un autre schéma (II).

I



II



Ces substances possèdent une grande aptitude à s'insolubiliser après réaction entre deux ou plusieurs chaînes voisines ([12]). Cette transformation se fait en quelques jours à la température ordinaire. Cependant par bloquage des carbonyles avec la 2.4-dinitrophénylhydrazine, une stabilisation durable est constatée. Ces phénomènes ont pu être suivis par la spectrographie qui met en lumière le développement de la bande à 1080 cm^{-1} qui caractérise les ponts C—O—C. Nous avons aussi constaté une diminution de l'une des bandes de l'insaturation à 835 cm^{-1}.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) J. HOLMBERG, *Rubber Chem. and Technology*, 20, 1947, p. 978.

(2) J. I. CUNNEEN, *J. Chem. Soc.*, 36, 1947, p. 134.

(3) D. H. E. TOM, *J. Polymer Sc.*, 20, 1956, p. 281.

(4) C. PINAZZI, J. C. DANJARD et R. PAUTRAT, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 2433.

(5) H. J. PRINS, *Chem. Weckbl.*, 14, 1917, p. 932; E. ARUNDALE et L. A. MIRESKA, *Chem. Rev.*, 51, 1952, p. 507.

(6) F. KIRCHHOF, *Chem. Zeitung*, 47, 1923, p. 513; P. MCL SWIFT, Travaux non publiés.

(7) G. HARRIES et P. TEMME, *Bull. Soc. Chim.*, 4, 1908, p. 434.

(8) R. T. ARNOLD et J. F. DOWDALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2590.

(9) C. PINAZZI et R. PAUTRAT, Travaux non publiés.

(10) B. C. SEKHAR, *Proceedings of the Natural Rubber Research Conference*, Kuala-Lumpur, 1960, p. 512.

(11) Les composés d'addition polyisoprène-glyoxal permettent aussi une cyanoéthylation plus nette que celle constatée avec le polyisoprène lui-même ([9]). Nous avons opéré avec du nitrile acrylique pur, sur le caoutchouc en solution dans le couple acétonitrile-benzène (1/1) en présence de l'hydroxyde de triméthylbenzylammonium comme catalyseur et de l'hydroquinone comme inhibiteur de polymérisation.

(12) Sekhar ([10]) montre que la tendance naturelle à la réticulation peut être attribuée à la présence sur le caoutchouc d'un petit nombre de groupes aldéhydiques.

(Institut Français du Caoutchouc, Paris.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouveau composé du fer trivalent : l'oxyamidure* $FeO(NH_2)$. Note (*) de MM. **Paul Hagenmuller, Jean Rouxel** et **Joseph Portier**, présentée par M. Paul Pascal.

L'action de l'ammoniac sur l'oxychlorure FeOCl donne naissance à 20°C à un oxyamidure $FeO(NH_2)$. Le départ d'eau par thermolyse sous ammoniac et l'action à froid du gaz chlorhydrique met en évidence une liaison O...H que confirme l'étude du spectre infrarouge. Un composé de substitution méthylé $FeONH(CH_3)$ est obtenu par action de la monométhylamine sur FeOCl.

L'oxychlorure ferrique FeOCl a été préparé pour la première fois par Stirneman (¹) par action du chlorure ferrique sur l'oxyde Fe_2O_3 en tube scellé à 350°C.

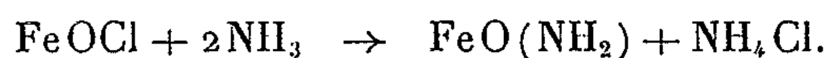
La structure cristalline, de type feuilleté, a été établie par Goldsztaub (²). La formation de lépidocrocite par hydrolyse met en évidence la mobilité de l'ion chlore :



$$FeOCl + H_2O \rightarrow FeO(OH)\gamma + HCl.$$

Ces propriétés rapprochent FeOCl des oxyhalogénures d'aluminium AlOCl AlOBr, AlOI, étudiés au laboratoire (³), (⁴), (⁵).

A 20°C et sous pression de 1 atm, l'ammoniac donne avec les oxyhalogénures d'aluminium une réaction de substitution, avec formation d'oxyamidure $AlO(NH_2)$. Dans les mêmes conditions :



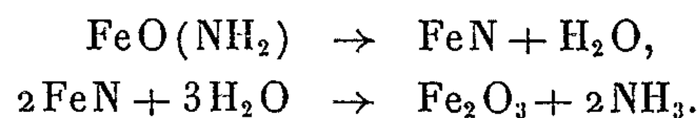
$$FeOCl + 2NH_3 \rightarrow FeO(NH_2) + NH_4Cl.$$

Mais la réaction est beaucoup plus lente. Alors qu'elle était totale dans le cas de l'oxychlorure d'aluminium au bout de 30 h, elle exige un délai de trois mois pour FeOCl.

L'oxyamidure $FeO(NH_2)$ s'obtient également par l'action de l'ammoniac liquide sur FeOCl. A 20°C, en tube scellé, la réaction est complète après une semaine environ; $FeO(NH_2)$ est séparé de la phase liquide obtenue à — 33°C sur verre fritté.

$FeO(NH_2)$ se présente sous forme d'un solide de couleur brune, amorphe aux rayons X, insoluble dans l'ammoniac liquide, hygroscopique. Son hydrolyse dans l'eau à 20°C est instantanée.

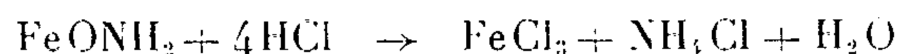
Sous pression d'ammoniac d'une atmosphère, il se décompose dès 70°C avec libération d'eau et formation de nitrure partiellement hydrolysé :



$$FeO(NH_2) \rightarrow FeN + H_2O,$$
$$2FeN + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 2NH_3.$$

A 20°C $FeO(NH_2)$ fixe le gaz chlorhydrique à raison de 4 moles HCl par groupement $FeO(NH_2)$ avec départ d'eau et apparition de chlorure

ferrique et de chlorure d'ammonium. Pour une pression HCl de 1 atm la réaction est terminée au bout de quelques heures :

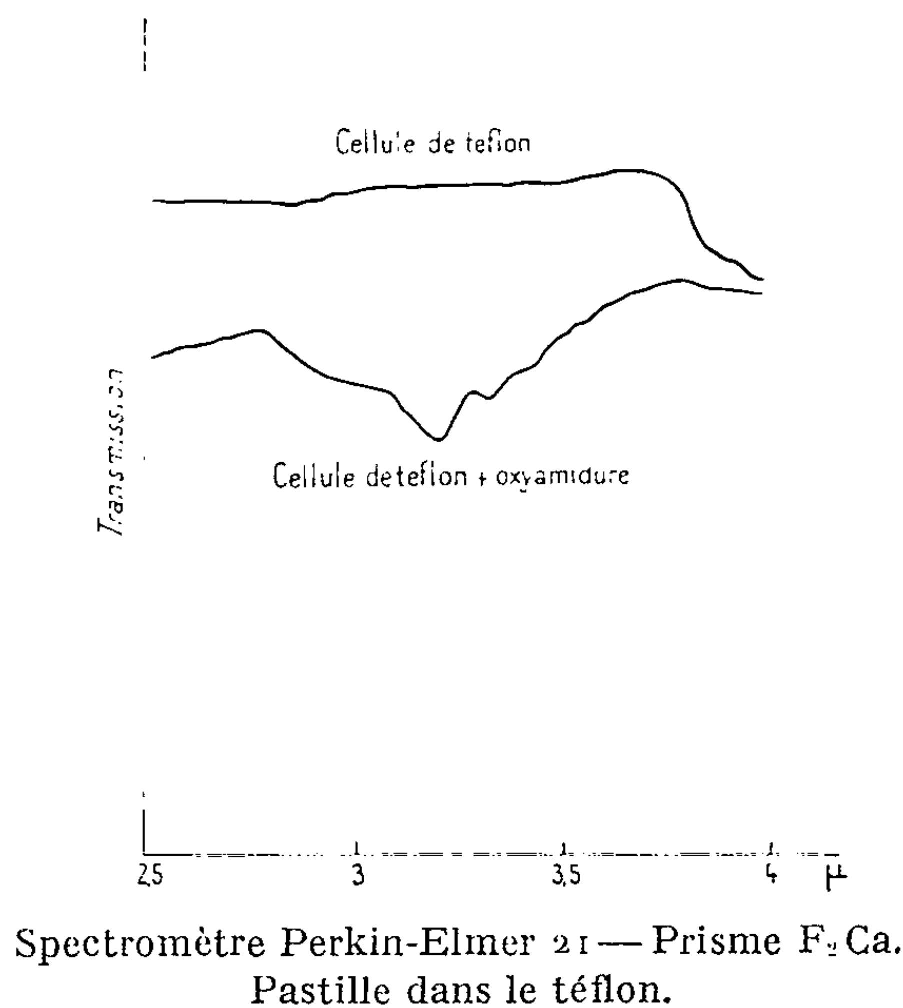


$$FeONH_2 + 4HCl \rightarrow FeCl_3 + NH_4Cl + H_2O$$

Alors que dans le cas de AlO (NH_2), $AlCl_3$ obtenu dans ces conditions était totalement hydrolysé, $FeCl_3$ formé subit une simple hydratation.

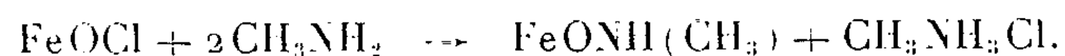
La pyrolyse sous ammoniac et l'action du gaz chlorhydrique montrent la tendance très marquée du nouveau composé à libérer de l'eau. Elle laissait prévoir l'existence d'une liaison de type hydrogène entre l'oxygène et l'hydrogène du groupement aminé.

Celle-ci a effectivement été mise en évidence à partir du spectre d'absorption infrarouge. Ce spectre présente, en effet, vers 3 000 cm^{-1} un massif d'absorption complexe attribuable aux vibrations de valence du groupement NH_2, alors qu'en l'absence de liaison hydrogène, on ne devrait observer que deux bandes relativement fines entre 3 200 et 3 400 cm^{-1} (*figure*) ([6]).



Spectromètre Perkin-Elmer 21 — Prisme F_2Ca.
Pastille dans le téflon.

L'action de la monométhylamine sur FeOCl donne un dérivé de substitution méthylé de l'oxyamidure et le chlorure de monométhylammonium :



$$FeOCl + 2CH_3NH_2 \rightarrow FeONH(CH_3) + CH_3NH_3Cl.$$

La réaction que nous avons étudiée avec soin n'est complète qu'après 250 jours environ.

Le monométhyloxyamidure de fer obtenu est un solide noirâtre, hygroscopique, amorphe aux rayons X, se décomposant à 60°C sous vide ou sous ammoniac.

La formation d'un composé biméthylé $FeON(CH_3)_2$ semble possible, mais elle est plus lente encore que la précédente.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) E. STIRNEMAN, *Neues jachbruch Mine Beilagebd*, 52, 1925, p. 536.

(2) S. GOLDSZTAUB, *Bull. Soc. franç. Minéral.*, 58, 1935, p. 49-53.

(3) P. HAGENMULLER et J. ROUXEL, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1859.

(4) P. HAGENMULLER, J. ROUXEL et B. LE NEINDRE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 282.

(5) P. HAGENMULLER, J. ROUXEL, J. DAVID et Mlle A. COLIN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 667.

(6) Ce spectre a été étudié par le laboratoire de Spectroscopie infrarouge de la Faculté des Sciences de Bordeaux.

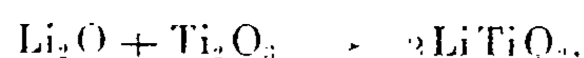
(*Faculté des Sciences de Bordeaux, Service de Chimie minérale.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Un oxyde double de lithium et de titane trivalent* : $LiTiO_2$. Note (*) de M. **André Lecerf**, présentée par M. Paul Pascal.

Un oxyde double inédit de lithium et de titane trivalent, de formule $LiTiO_2$, est obtenu par action sur Ti_2O_3 soit de l'oxyde Li_2O soit du carbonate Li_2CO_3. La structure de $LiTiO_2$ est du type NaCl, avec répartition statistique des cations.

L'oxyde de titane trivalent Ti_2O_3 n'est susceptible de donner un composé ternaire avec un autre oxyde que si celui-ci est suffisamment réactif, et assez stable pour échapper à la réduction. En fait, le seul exemple connu est la formation de la perovskite $LaTiO_3$ par action de l'oxyde de lanthane La_2O_3 sur Ti_2O_3 (1). Tous les autres composés ternaires oxygénés du titane trivalent préparés par nous-même ou d'autres auteurs ont été obtenus par voie indirecte : $CaTi_2O_4$ par électrolyse ignée (2), $MnTi_2O_4$ par réduction de TiO_2 par le manganèse (3), $MgTi_2O_4$ par réduction de titanates par le carbone (4).

Nous avons fait réagir l'oxyde de lithium Li_2O sur Ti_2O_3 à 1000°C sous argon, le rapport moléculaire Li_2O/Ti_2O_3 variant de 0,2 à 3. L'analyse radiocristallographique indique, dans tous les cas, la présence, en dehors des deux constituants de départ, d'une phase cristalline nouvelle, unique, cubique à faces centrées. Lorsque le rapport moléculaire est égal à 1, Li_2O et Ti_2O_3 disparaissent totalement après 4 h de chauffe; le composé obtenu répond ainsi à la formule $LiTiO_2$:



$$Li_2O + Ti_2O_3 \rightarrow 2LiTiO_2.$$

Une pose prolongée du diagramme X et un examen attentif de celui-ci montre que $LiTiO_2$ est accompagné en fait de traces de titanate Li_2TiO_3, dues vraisemblablement à une oxydation par l'eau que peut absorber Li_2O en cours de manipulations.

L'action du carbonate de lithium en excès sur Ti_2O_3 à 900°C, sous vide primaire, donne un mélange de $LiTiO_2$, Li_2TiO_3, Li_2CO_3 et Li_2O. Un examen au microscope révèle la présence dans cette masse blanche de petits cristaux noirs, que nous avons isolés et dont la composition chimique et le spectre X correspondent à $LiTiO_2$ pur.

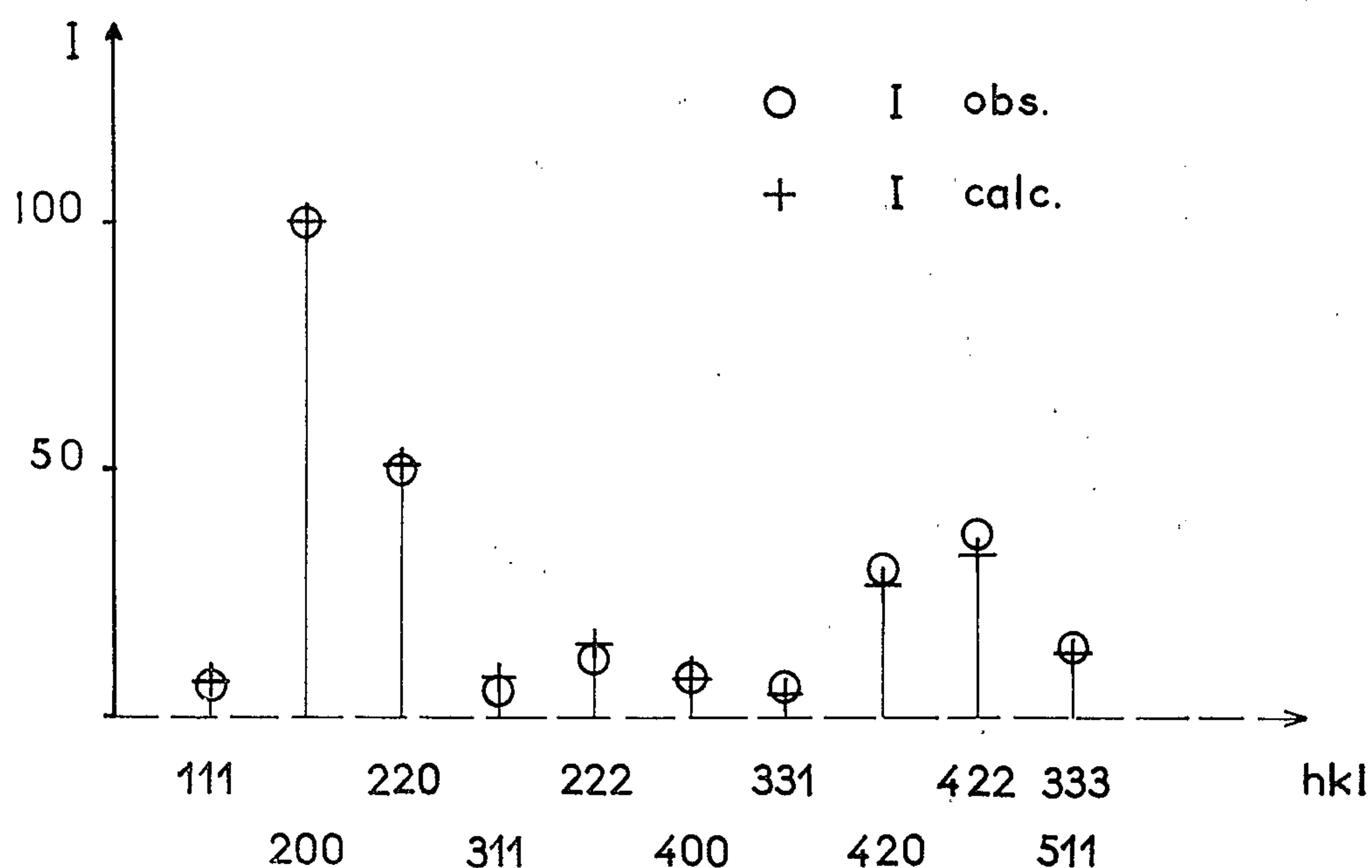
L'étude radiocristallographique du nouveau composé a été effectuée à partir du diagramme Debye-Scherrer. Toutes les raies obtenues s'indexent dans le système cubique à faces centrées. Le paramètre a été déterminé par extrapolation :

$$a = 4,140 \pm 0,001 \text{ Å}.$$

Le groupe d'espace F $m3m$ caractérise le type NaCl. La densité mesurée au picnomètre ($d = 3,80 \pm 0,005$) impose deux groupements $LiTiO_2$ par maille.

Les cations Li^+ et Ti^{3+} occupent les lacunes octaédriques du réseau cubique à faces centrées formé par les ions oxygène. L'absence de raies de surstructure indique que Li^+ et Ti^{3+} sont répartis statistiquement dans ces lacunes.

Les intensités observées, mesurées au microdensitomètre, sont d'ailleurs en excellent accord avec celles que donne le calcul (*fig.*).



$LiTiO_2$ est isotypique de la variété désordonnée du ferrite $LiFeO_2$, étudié par Collongues et Fayard ([5]) ($a = 4{,}138$ Å). Ces auteurs mettent en évidence deux variétés ordonnées de $LiFeO_2$, appartenant au système quadratique. Des recuits prolongés, atteignant un mois, à 400, 500 et 600°C, avec divers modes de refroidissement, n'ont pas permis de mettre en évidence une variété ordonnée dans le cas de l'oxyde $LiTiO_2$.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) KESTIGION et WARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 6027.

(2) BERTAUT et BLUM, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 121.

(3) LECERF et HARDY, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 131.

(4) LECERF, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3253.

(5) COLLONGUES, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1577; FAYARD, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1955.

(*Faculté des Sciences de Bordeaux, Service de Chimie minérale.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la structure et les propriétés des aluminates de lithium.* Note (*) de Mlle **Anne-Marie Lejus** et M. **Robert Collongues**, présentée par M. Georges Chaudron.

On connaît deux aluminates de lithium. L'un a pour formule $LiAlO_2$ ou Li_2O, Al_2O_3 ([1]); l'autre a pour formule $LiAl_5O_8$ ou Li_2O, 5 Al_2O_3 ([2]). Nous avons préparé ces aluminates par réaction à l'état solide entre l'alumine α et le carbonate de lithium.

Nous nous proposons dans cette Note de décrire leurs structures et leurs principales propriétés.

L'aluminate $LiAlO_2$ existe sous deux formes : l'une α, rhomboédrique de type $NaHF_2$ ([3]) est stable à basse température. L'autre γ, quadratique ([4]) est stable à haute température. Les diagrammes de Debye-Scherrer de ces deux variétés sont analogues respectivement aux diagrammes des formes α et γ des aluminates et ferrites de sodium. L'environnement des cations est donc vraisemblablement de type octaédrique dans la forme α, de type tétraédrique dans la forme γ. Le tableau suivant indique les valeurs comparées des paramètres cristallins.

	Forme α.		Forme γ.	
	a.	c.	a.	c.
$NaFeO_2$	3,026 Å	15,961 Å	5,56 Å	7,30 Å
$NaAlO_2$	–	–	5,325	7,058
$LiAlO_2$	2,801	14,214	5,181	6,309

La température de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ déterminée par analyse dilatométrique (*fig.* 1 *a*) est de 900°C. Elle s'accompagne d'une dilatation extrêmement importante de l'ordre de 30 % en volume, valeur en accord avec le résultat obtenu à partir des données cristallographiques :

$$\text{Vol. moléculaire}_{(\alpha)} = 32,205\ \text{Å}. \qquad \text{Vol. moléculaire}_{(\gamma)} = 42,775\ \text{Å}.$$

Cependant la préparation à 580° à partir d'acétate d'aluminium et de carbonate de lithium permet d'obtenir la forme γ à cette température. D'autre part, la formation de la variété γ est notablement accélérée par la présence de germes de cette forme.

La transformation inverse $\gamma \rightarrow \alpha$ est très lente. Il est cependant possible d'obtenir la forme α à la température ordinaire par broyage prolongé de la forme γ. Le même phénomène a été observé pour la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ du ferrite de sodium ([5]).

L'hydrolyse dans l'eau bouillante de l'aluminate $LiAlO_2\ \gamma$ entraîne une élimination partielle du lithium. On obtient alors un mélange de trihydrate d'alumine type nordstrandite et d'un hydrate nouveau de structure hexagonale. Les paramètres cristallins de cet hydrate, voisins de

ceux de 11 $Al_2O_3Na_2O$ (« alumine β ») ont pour valeur $a = 5{,}095$ Å; $c = 22{,}793$ Å. Par chauffage à 150°C cet hydrate perd de l'eau. Cette déshydratation s'accompagne d'une diminution du paramètre c de la maille cristalline jusqu'à $c = 22{,}661$ Å, le paramètre a restant constant. Par chauffage à plus haute température, la structure évolue vers la structure spinelle de l'aluminate $LiAl_5O_8$. L'aluminate $LiAlO_2$ α ne subit pas l'hydrolyse.

L'aluminate $LiAl_5O_8$ a une structure spinelle à haute température. Il subit une transformation ordre-désordre à 1 290°. Au-dessous de cette

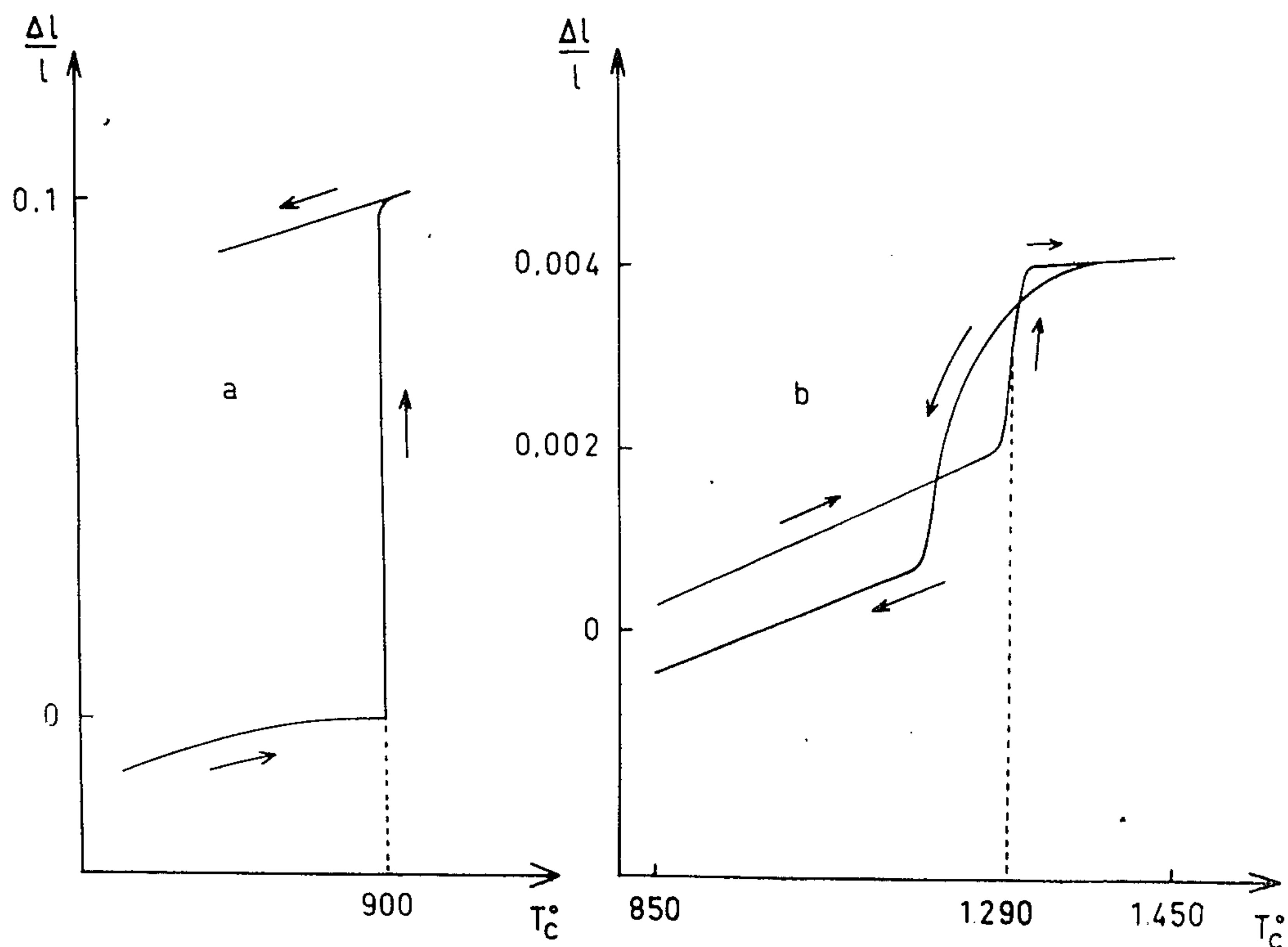


Fig. 1. — Courbes d'analyse dilatométrique des aluminates de lithium.
(*a*) $LiAlO_2$. On notera l'amplitude de l'anomalie de transformation $\alpha \to \gamma$ (900°C).
(*b*) $LiAl_5O_8$. On notera l'existence d'une très nette anomalie dilatométrique à la température de transition ordre-désordre (1290°C).

température la structure est cubique simple. Les paramètres cristallins des deux formes sont $a = 7{,}908$ Å (forme ordonnée) et $a = 7{,}925$ Å (forme désordonnée). La transformation peut être mise en évidence par analyse dilatométrique (*fig.* 1 *b*).

L'aluminate $LiAl_5O_8$ peut dissoudre à haute température des quantités importantes d'alumine. La solution solide formée s'étend à 1 400° depuis $LiAl_5O_8$ jusqu'à $Li_{0,84}Al_{5,05}\square_{0,11}O_8$ (6 Al_2O_3, Li_2O environ) et au voisinage de la température de fusion vers 1 900° depuis $LiAl_5O_8$ jusqu'à $Li_{0,58}Al_{5,13}\square_{0,29}O_8$ (8,71 Al_2O_3, Li_2O environ). Au contraire la solubilité

est sensiblement nulle dans la variété ordonnée (*fig.* 2). La dissolution de l'alumine s'accompagne d'une variation très faible du paramètre cristallin du spinelle : $a = 7{,}909$ Å à la limite de solubilité. A la limite du

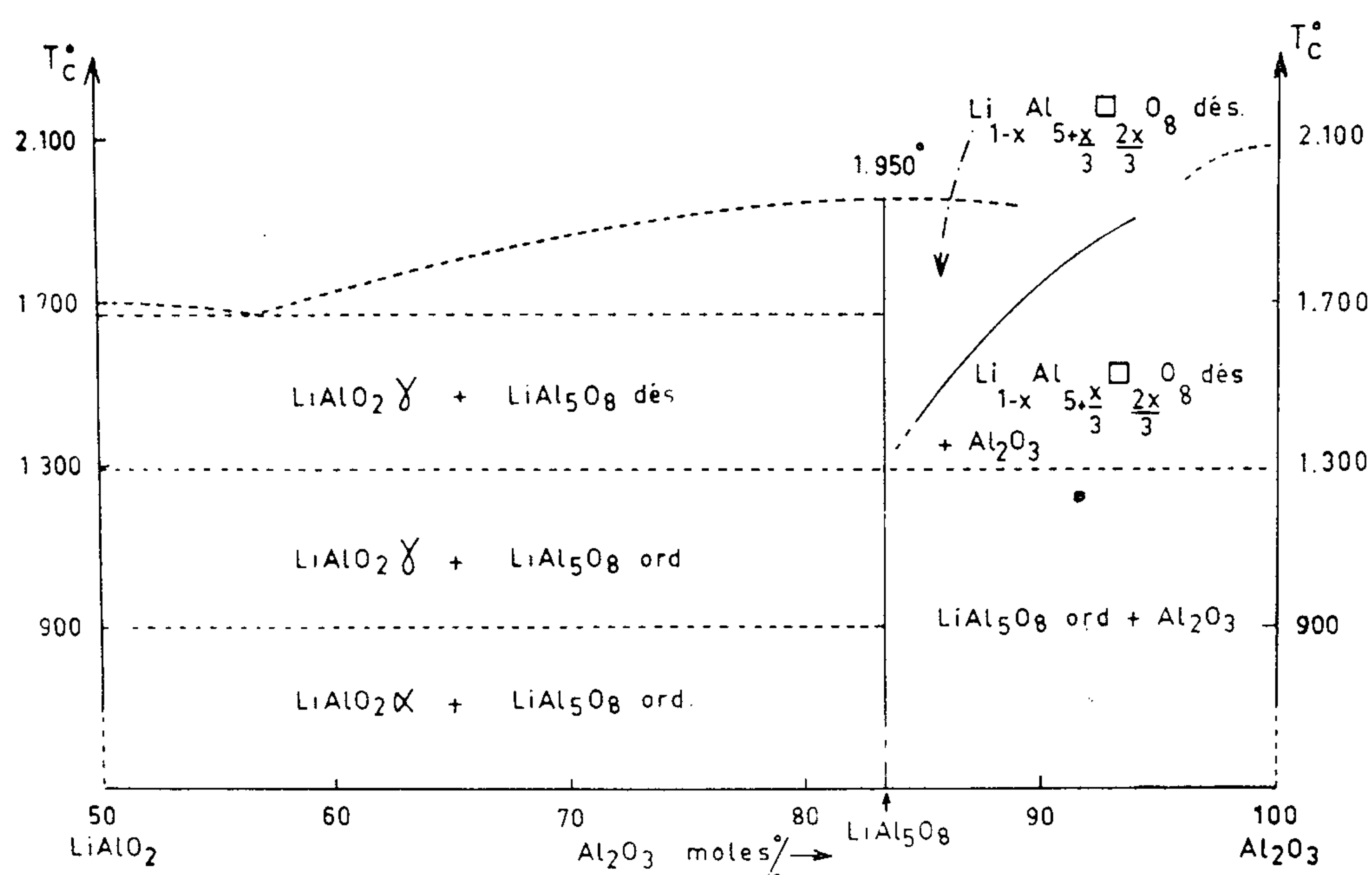


Fig. 2. — Diagramme d'équilibre du système $LiAlO_2$-Al_2O_3.

domaine d'homogénéité on observe la formation d'une phase dont la structure dérive de celle de l'alumine δ. Ces phases type alumine δ apparaissent à la limite des domaines d'homogénéité de nombreux aluminates de type spinelle. Leur étude fera l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) F. A. HUMMEL, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 34, 1951, p. 235.

(2) E. KORDES, *Z. Krist.*, 91, 1935, p. 193.

(3) H. A. LEHMANN et H. HESSELBARTH, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 313, 1961, p. 117.

(4) J. THÉRY, A. M. LEJUS, D. BRIANÇON et R. COLLONGUES, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 973.

(5) J. THÉRY et R. COLLONGUES, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1070.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'application de la spectrométrie infrarouge à l'étude des transformations ordre-désordre des spinelles* $LiAl_5O_8$ *et* $LiFe_5O_8$. Note (*) de M. **Pierre Tarte**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les résultats obtenus dans le travail précédent nous ont suggéré l'étude des transformations ordre-désordre des spinelles $LiAl_5O_8$ et $LiFe_5O_8$ à l'aide de la spectrométrie infrarouge. Nous avions déjà appliqué cette technique à l'étude de différents problèmes de chimie de l'état solide (1), (2).

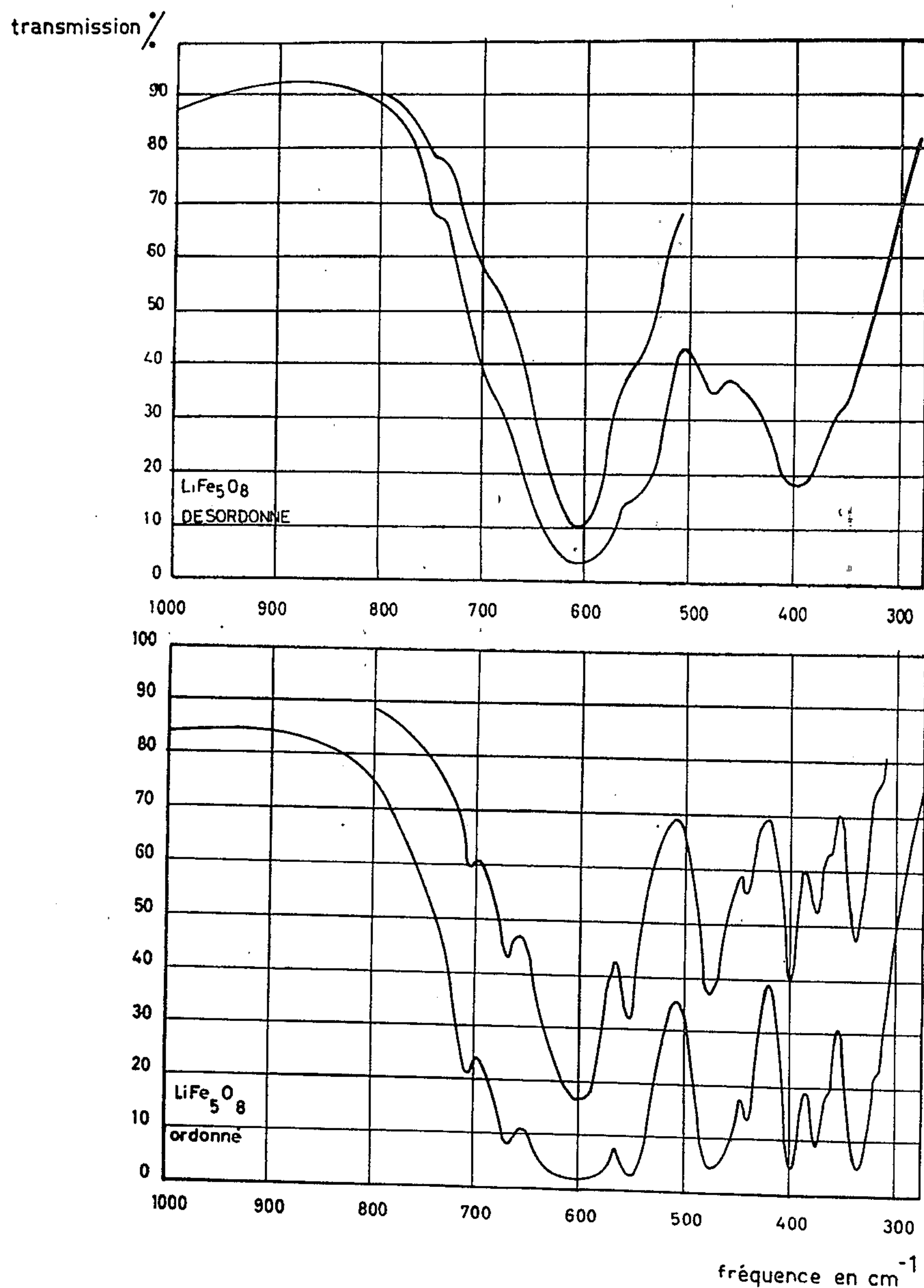


Fig. 1. — Spectres infrarouges du ferrite $LiFe_5O_8$ à l'état désordonné et à l'état ordonné.

L'examen des spectres obtenus (*fig.* 1 et 2) met en évidence les phénomènes suivants :

1. La complexité des diagrammes est tout à fait anormale pour des composés de type spinelle qui donnent, en général, un spectre infra-

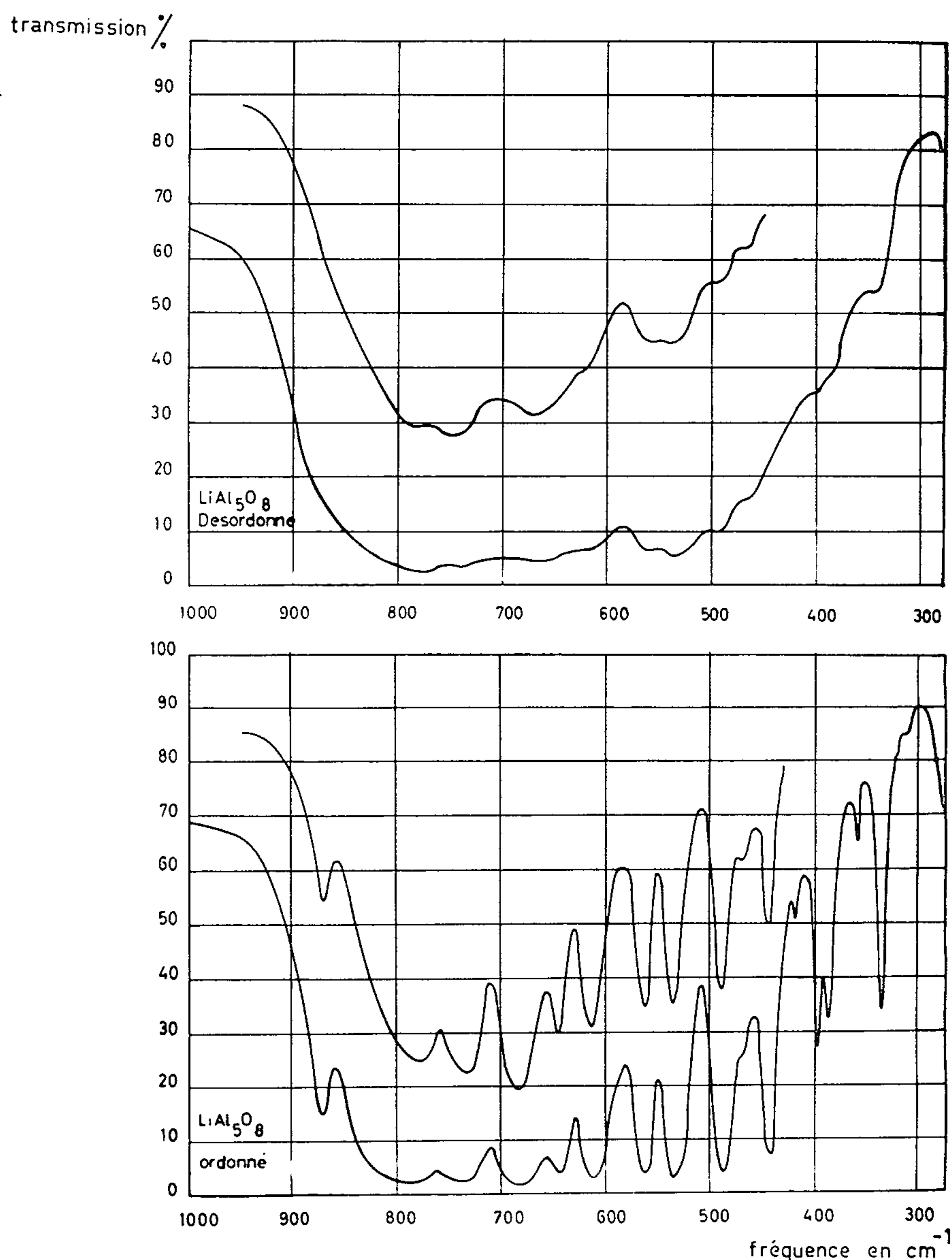


Fig. 2. — Spectres infrarouges de l'aluminate $LiAl_5O_8$ à l'état désordonné et à l'état ordonné.

rouge très simple ([3]). Cette complexité semble pouvoir être attribuée à la présence simultanée dans des sites cristallographiques équivalents d'ions monovalents et trivalents très différents du point de vue rayon ionique et du point de vue électrostatique. Nous nous proposons de vérifier cette hypothèse.

2. Les spectres des variétés ordonnées présentent des bandes nombreuses et fines. Au contraire, les spectres des variétés désordonnées présentent un petit nombre de bandes très diffuses. Ce phénomène a déjà été observé dans plusieurs solutions solides désordonnées (4), (5). Dans le réseau désordonné, chaque mode de vibration est caractérisé, non par une fréquence unique mais par une série de fréquences voisines.

Chaque bande correspond à une série de fréquences et constitue l'enveloppe de toutes les bandes individuelles. On notera d'ailleurs que les anomalies du profil des bandes du spectre de la variété désordonnée correspondent à des bandes fines du spectre de la variété ordonnée.

La spectrométrie infrarouge apparaît donc comme une méthode extrêmement sensible pour l'étude des transformations ordre-désordre.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) P. TARTE, *Bull. Acad. Roy. Sc. Belg.*, 5, n° 46, 1960, p. 169.
(2) P. TARTE, *Nature*, 191, 1961, p. 1002.
(3) R. WALDRON, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 1727.
(4) P. TARTE, *Silicates industriels*, 27, 1959, p. 7.
(5) P. TARTE, *Nature*, 186, 1960, p. 234.

(*Institut de Chimie de l'Université de Liège.*
Fonds National Belge de la Recherche Scientifique.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les hypocholestérolémiants.* Note (*) de M. **Étienne Szarvasi** et Mlle **Liliane Neuvy** [1], présentée par M. Marcel Delépine.

Préparation d'un certain nombre de faux-métabolites de la synthèse endogène du cholestérol.

Le mode de formation de cholestérol dans l'organisme, à partir des acétates, est admis depuis les travaux de Bloch et Rittenberger [2]. On sait que cette synthèse endogène passe par de nombreuses phases, dont les plus importantes sont : l'acétylcoenzyme A, l'acide mévalonique, le squalène, le desmostérol et finalement le cholestérol.

D'autre part, depuis quelques années, on rend le cholestérol responsable de la formation des athéromes. Les cas d'athérosclérose étant en augmentation, il est particulièrement important de mettre à la disposition du corps médical un produit capable de combattre cette affection redoutable.

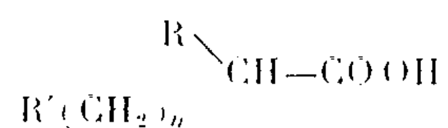
Pour qu'un produit soit utilisable en tant que médicament contre l'athérosclérose, il doit non seulement faire baisser le taux sanguin du cholestérol, mais également celui des lipides et des lipoprotéines.

Redel, Cottet et Mathivat [3] ont découvert les premiers un « faux-métabolite » de la synthèse endogène du cholestérol : l'acide α-phényl-butyrique.

Cavallini [4] en remplaçant dans la molécule ci-dessus le noyau phényle par un radical biphénylyle, réussit à réaliser l'acide α-(biphénylyl-4) butyrique.

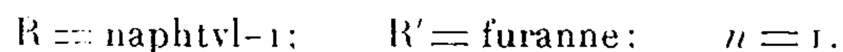
Signalons également un produit ayant donné lieu à un certain nombre de publications [5]. Le mode d'action de ce produit est sensiblement différent de celui des deux précédents. Il n'agirait sur la synthèse endogène du cholestérol qu'à l'avant-dernier stade : le desmostérol.

Nous avons entrepris des recherches dans ce domaine en synthétisant des acides aliphatiques substitués répondant à la formule générale

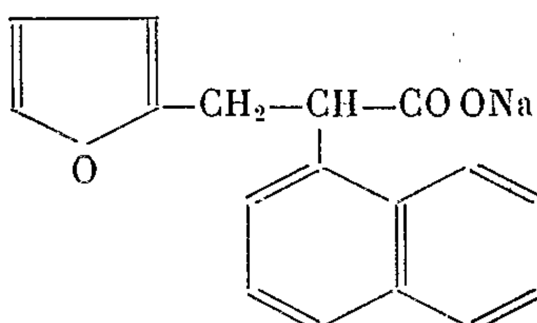


$n = 0$ à 3 :
R, un noyau aromatique ou à caractère aromatique;
R', radicaux furyle ou tétrahydrofuryle, vinyl ou propényl.

La meilleure activité est obtenue lorsque :



Il s'agit de *l'acide α-(naphtyl-1) furylpropionique* qu'on utilise sous forme de son sel de sodium (LS 53)



D'après l'étude pharmacologique faite sur une soixantaine de produits, nous pouvons conclure que la saturation du noyau furannique diminue l'activité de la molécule. Il en est de même lorsque *n* est supérieur à 1, ou lorsque le noyau aromatique ne se trouve pas en α par rapport au carboxyle.

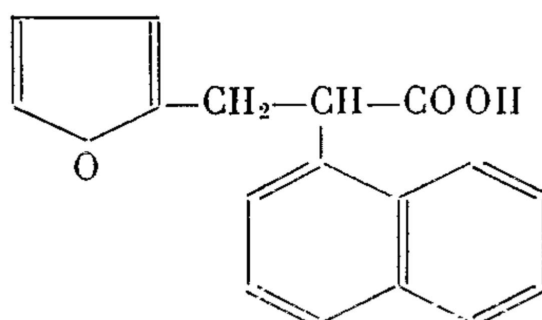
Les essais pharmacologiques ont été effectués par Louis Fontaine dans le test au Triton sur le Rat. Les résultats détaillés feront l'objet d'une publication séparée. Nous nous bornons à indiquer ci-dessous, les nombres obtenus en comparaison avec l'acide α-biphénylylbutyrique de Cavallini [4], l'activité de ce dernier étant prise pour 100. Les deux produits sont injectés par voie intrapéritonéale à raison de 150 mg/kg.

Produits.	Cholestérol.	Lipides.	Lipoprotéines.
Acide α-biphénylylbutyrique............	100	100	100
α-(naphtyl-1) furylpropionate de sodium..	120	186	282

La toxicité (DL_{50}) du LS 53 sur la Souris par voie buccale est sensiblement identique à celle indiquée par Cavallini pour l'acide α-(biphénylyl-4) butyrique.

Sa préparation est simple; elle consiste à hydrolyser le nitrile correspondant — lequel est également un produit nouveau — et à transformer l'acide obtenu en son sel de sodium.

Partie expérimentale. — *Acide α-(naphtyl-1) furylpropionique :*



$C_{17}H_{14}O_3$
(P. M. 266,28)

On chauffe à reflux pendant 15 h : 20 g (mol/3,12 + 10 %) KOH, dans 1660 cm³ d'alcool benzylique, avec 79 g (mol/3,12) naphtyl-1 furylpropionitrile.

Le traitement usuel fournit : 56,5 g de liquide jaune visqueux. $É_2$ 218-219°; Rdt 71 % (Rdt th. 79,2 g).

Il se solidifie après grattage avec une baguette de verre. Cristaux blancs, F 84,5-85°,5 (acétate d'éthyle hexane).

Indice d'acidité : calculé, 210; trouvé, 212.

Calculé %, 76,70; H 5,30; trouvé %, C 76,71 et 76,78; H 4,94 et 5,18.

Sel de sodium : cristaux blancs, solubles dans l'eau chaude. F 302-303° (6).

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) Avec la collaboration technique de Claude Letourneur et Paul Lecoche.

(2) BLOCH et RITTENBERGER, *J. Biol. Chem.*, 145, 1942, p. 625.

(3) REDEL et COTTET, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2553; COTTET, MATHIVAT et REDEL, *La Presse Médicale*, 1954, p. 939-941.

(4) CAVALLINI, MASSARINI, NARDI et D'AMBROSIO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3514.

(5) RAVINA, *La Presse Médicale*, 1960, p. 1700-1701; CHEVALIER, BINET, FACQUET, MACREZ, PEQUIGNOT et VERNANT, *La Presse Médicale*, 1961, p. 546; BUU-HOÏ, JACQUIGNON, DELBARRE, RICHET et PÉRIN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2324.

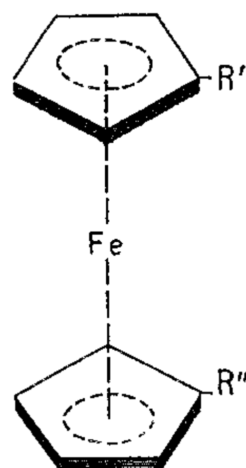
(6) Au microscope à platine chauffante.

(*Laboratoires Lipha, Avenue Lacassagne, Lyon,* 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du ferrocène sur divers chlorures et anhydrides.* Note (*) de MM. **René Dabard** et **Bernard Gautheron**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le ferrocène réagit normalement en présence de $AlCl_3$ sur les chlorures de phénylacétyle, de toluyle, de thénoyle et de pyrrole et sur les anhydrides phénylsuccinique, orthophtalique et cis-hexahydroorthophtalique, en conduisant selon les conditions aux dérivés mono ou disubstitués attendus. Par contre, l'anhydride bromosuccinique donne l'acide ferrocénoyle acrylique. Cas particulier des composés éthyléniques.

La condensation des anhydrides et des chlorures d'acides sur le ferrocène selon Friedel et Crafts a déjà fait l'objet de nombreux travaux. Elle conduit suivant le mode opératoire aux dérivés monosubstitués ou aux dérivés disubstitués hétéroannulaires. Pour tenter de greffer différents types de substituants ou de cycles orthocondensés sur le noyau cyclopentadiénique, nous avons généralisé cette réaction à des chlorures et anhydrides de divers types.



Chlorure de phénylacétyle. — La condensation donne un mélange des deux dérivés mono- et disubstitués, mais il est possible d'orienter la réaction ([1]). En ajoutant goutte à goutte une solution de Cl_3Al et de chlorure de phénylacétyle dans le chlorure de méthylène à une solution équimoléculaire en ferrocène dans le même solvant, on obtient après hydrolyse et extraction le phénylacétyle-1 ferrocène [$R' = CO{-}CH_2C_6H_5$, $R'' = H$] ($C_{18}H_{16}OFe$), F 130° (Rdt 80 %); oxime, selon Rausch ([2]), ($C_{18}H_{17}ONFe$), F 150°.

Par contre, en versant la solution de ferrocène dans la solution de chlorure d'acide et Cl_3Al, on obtient le di-[phénylacétyle]-1.1′ ferrocène [$R' = R'' = CO{-}CH_2C_6H_5$] ($C_{26}H_{22}O_2Fe$), F 148° (Rdt 60 %); dioxime ($C_{26}H_{24}O_2N_2Fe$), F 202-204°. La réduction de ces cétones par l'hydroborure de potassium en solution méthanolique conduit aux alcools correspondants : [phényl-1″ hydroxy-2″ éthyl]-1 ferrocène [$R' = CHOH{-}CH_2{-}C_6H_5$, $R'' = H$] ($C_{18}H_{18}OFe$), F 64° et le di-[phényl-1″ hydroxy-2″ éthyl]-1.1′ ferrocène [$R' = R'' = CHOH{-}CH_2{-}C_6H_5$]

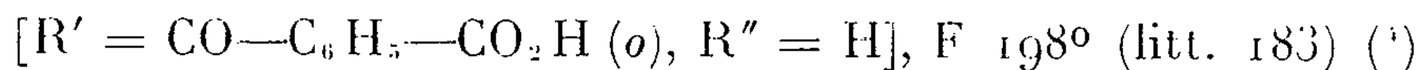
($C_{26}H_{26}O_2Fe$), F 140°. La réduction selon Clemmensen donne les carbures : [phénéthyle]-1 ferrocène [R′ = CH_2—CH_2—C_6H_5, R″ = H] ($C_{18}H_{18}Fe$), F 59° et di-[phénéthyle]-1.1′ ferrocène [R′ = R″ = CH_2—CH_2—C_6H_5] ($C_{26}H_{26}Fe$), F 70°.

Chlorures de toluyles et chlorures hétérocycliques. — Suivant la technique utilisée pour la préparation du phénylacétyle-1 ferrocène, on obtient respectivement avec les trois chlorures de toluyles les monocétones correspondantes : [R′ = $COC_6H_4CH_3$, R″ = H] ($C_{18}H_{16}OFe$) : ortho, $É_{1,5}$ 135°; méta, $É_{1,5}$ 220°; para, F 132°. De même, les chlorures de thénoyle, furoyle et pyrroyle donnent avec d'excellents rendements le [thénoyle-2″]-1 ferrocène [R′=CO—C_4H_3S, R″=H] ($C_{15}H_{12}OSFe$), F 125°; le [furoyle-2″]-1 ferrocène [R′ = COC_4H_3O, R″ = H] ($C_{15}H_{12}O_2Fe$), F 80°, et le [pyrroyle-2″]-1 ferrocène [R′ = COC_4H_4N, R″ = H] ($C_{15}H_{13}ON$), F 163°.

Dans le cas des anhydrides de diacides, le succès de la réaction dépend étroitement de la nature de l'anhydride.

Anhydrides de diacides aliphatiques. — L'anhydride succinique et ses homologues supérieurs donnent très facilement les acides cétones correspondants (3), et nous avons isolé des deux isomères normalement attendus pour l'anhydride phénylsuccinique. Par contre, l'action de l'anhydride bromosuccinique ne permet pas d'isoler les deux acides α et β bromés attendus. Au cours de la condensation, on observe dans ce cas une déshydrohalogénation spontanée en acide ferrocénoyle acrylique [R′ = CO—CH=CH—CO_2H, R″ = H] ($C_{14}H_{12}O_3Fe$), F 178°.

Anhydrides de diacides cycliques. — L'anhydride phtalique réagit normalement mais l'acide ferrocénoyle orthobenzoïque formé :


[R′ = CO—C_6H_5—CO_2H (*o*), R″ = H], F 198° (litt. 183) (4)

ne peut être isolé qu'avec un faible rendement (33 %). D'autre part, nous n'avons obtenu aucun dérivé défini avec l'anhydride maléique. Il apparaît donc que la réaction est contrariée par la présence d'une double liaison cyclique. Nous avons pu illustrer ce dernier résultat en étudiant parallèlement l'action de l'anhydride cis-Δ_4-tétrahydroorthophtalique et celle de l'anhydride cis-hexahydroorthophtalique. Dans le premier cas on n'isole aucun produit défini dans les conditions habituelles. Le dérivé saturé donne, par contre, avec d'excellents rendements, l'acide ferrocénoyle-cis-hexane-orthocarboxylique [R′ = CO—C_6H_{10}—CO_2H (*o*), R″ = H] ($C_{18}H_{20}O_3Fe$), F 176° qui peut être réduit selon Clemmensen en acide [ferrocénylméthyl]-cis-hexane-orthocarboxylique [R′ = CH_2—C_6H_{10}—CO_2H (*o*), R″ = H] ($C_{18}H_{22}O_2Fe$), F 120°.

Composés éthyléniques. — Nous avons enfin tenté de reproduire sur le ferrocène diverses synthèses au départ de composés carbonylés α-éthyléniques analogues à celles réalisables en série benzénique (5). Les deux oléfines utilisées : méthylvinylcétone et ester méthylique de l'acide acry-

lique n'ont donné aucun résultat positif. Ce dernier échec peut vraisemblablement être relié à l'influence défavorable de la double liaison signalée plus haut.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) M. ROSENBLUM et J. O. SANTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5517-5518.

(2) M. RAUSCH, M. VOGEL et H. ROSENBERG, *J. Org. Chem.*, 22, 1953, p. 905.

(3) K. I. RINEHART, R. J. CURRY et P. E. SOKOL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3290 et 3430.

(4) A. N. NESMEYANOV, N. A. VOL'KENEAU et V. D. VIL'CHEVSKAYA, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 118, 1958, p. 512-114.

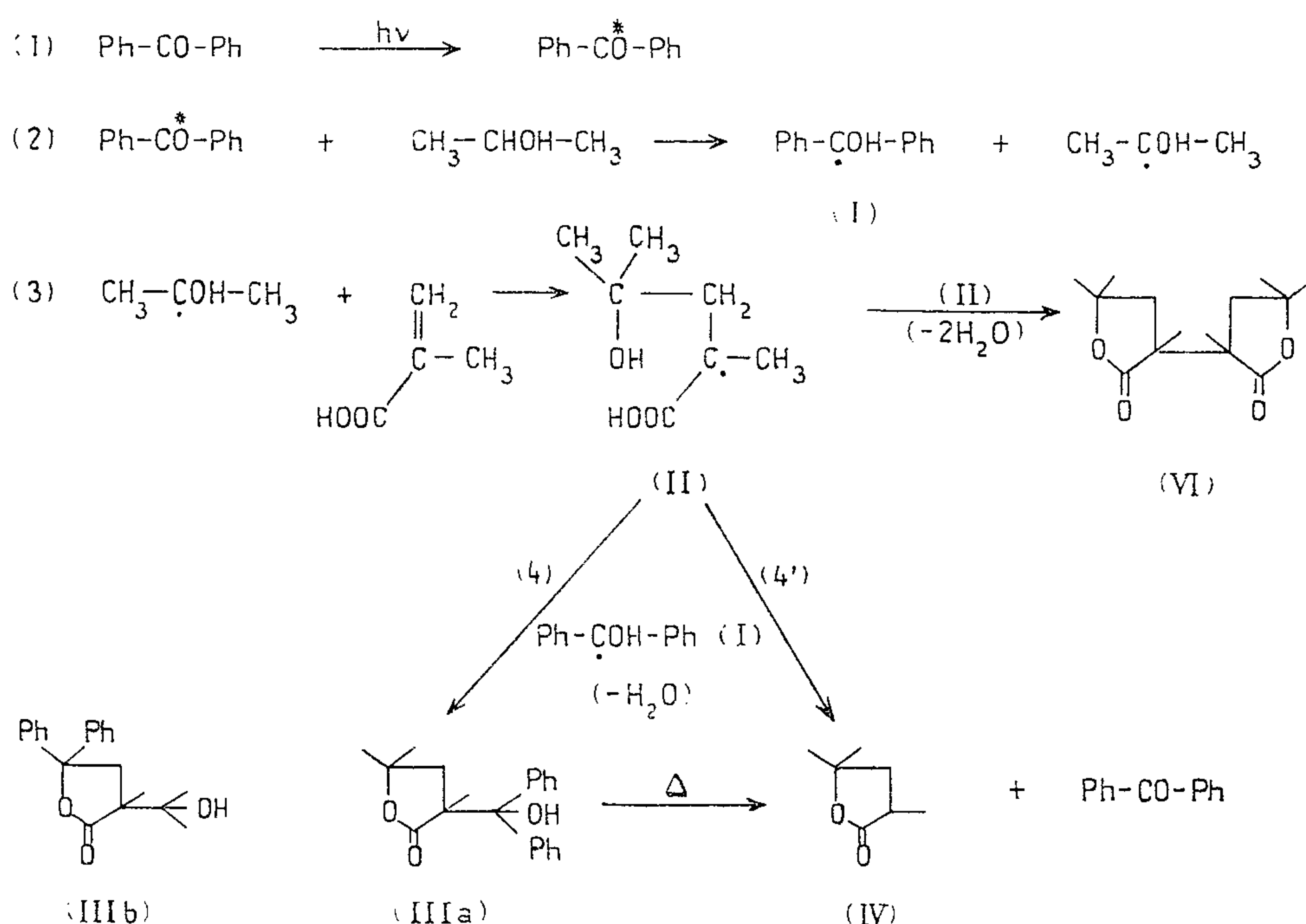
(5) J. COLONGE et L. PICHAT, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, p. 177, 421 et 853.

(Faculté des Sciences de Dijon.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction photochimique du système isopropanol-acide méthacrylique-benzophénone.* Note (*) de M. **Michel Pfau**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'addition photochimique sensibilisée par la benzophénone de l'isopropanol à l'acide méthacrylique ne donne le produit attendu (IV) qu'en faible quantité. En revanche il se forme également le produit d'addition des trois molécules mises en jeu (III *a*).

Dans une précédente Note (¹) nous avions décrit l'addition de quelques alcools à des acides α, β-éthyléniques selon la réaction découverte par Schenck et coll. (²). Il apparaît que dans le cas de l'acide méthacrylique avec l'isopropanol, le radical diphénylhydroxyméthyle (I) est susceptible de se combiner avec le radical (II) [réaction (4)] aussi bien que de lui céder un atome d'hydrogène selon la réaction habituelle de transfert supposée (³), (⁴) [réaction (4')].



Dans une Note récente (⁵) nous avons mis en évidence l'existence des radicaux diphénylhydroxyméthyles lors de l'irradiation du système isopropanol-isophorone-benzophénone. Ici également la formation de (III *a*) est une preuve de la présence de ces radicaux dans le milieu.

En irradiant [6] une solution diluée d'acide méthacrylique (430.10^{-3} M) et de benzophénone (55.10^{-3} M) dans l'isopropanol, la lactone (III *a*), $C_{20}H_{22}O_3$, F 142-143°, a été obtenue avec un rendement de 33 % calculé sur la quantité initiale de benzophénone. La lactone (IV) n'a pu être isolée dans ces conditions.

En utilisant des quantités stœchiométriques de benzophénone et d'acide méthacrylique (430.10^{-3} M) en solution dans l'isopropanol, nous n'avons obtenu la lactone (III *a*) qu'avec un rendement de 16 % (22 % par rapport à l'acide ayant réagi) en raison de l'importante précipitation de benzopinacol qui se produit dans ces conditions. L'α, γ-diméthyl-γ-valérolactone (IV), $C_7H_{12}O_2$, F 50-52° [litt. [7], F 50-51°] a été obtenue dans ce cas avec un rendement de 17 % calculé sur l'acide méthacrylique mis en jeu (24 % par rapport à l'acide ayant réagi).

Récemment [5] nous avons décrit un produit résultant de l'addition des radicaux diphénylhydroxyméthyles sur l'atome de carbone éthylénique situé en β du carbonyle de l'isophorone. Dans le cas présent une structure (III *b*) pourrait donc être *a priori* envisagée également pour le produit d'addition des trois molécules. Le spectre de résonance magnétique nucléaire de ce dernier montre la présence de trois sortes d'hydrogène méthylique, ce qui est compatible avec la structure (III *a*), mais non avec la structure (III *b*). Le détail de ce spectre figurera dans une publication ultérieure.

Le composé de structure (III *b*) d'autre part serait déshydratable. Pour vérifier cette hypothèse nous avons traité (III) par l'acide *p*-toluènesulfonique à reflux dans le toluène. A la place du produit de déshydratation supposé, nous avons obtenu la lactone (IV) et de la benzophénone identifiées par comparaison avec des échantillons authentiques de ces substances.

Une chromatographie en phase gazeuse sur brique imprégnée d'apiézon, à 260°, de (III) présente deux pics dont les temps de rétention sont identiques à ceux de (IV) et de la benzophénone, montrant que la coupure peut également se produire dans ces conditions.

Ces deux produits de dégradation indiquent formellement qu'il faut attribuer la structure (III *a*) au produit d'addition des trois molécules présentes initialement.

Nous avons également isolé du mélange réactionnel en très petite quantité une substance cristallisée $C_{14}H_{22}O_4$, F 212,5-213°,5. Il s'agit probablement du produit de dimérisation du radical (II), c'est-à-dire la dilactone (VI).

Un produit analogue à (III *a*) a été isolé en faible quantité lors de l'addition photochimique de l'isopropanol à l'acide crotonique en présence de benzophénone.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) R. DULOU, M. VILKAS et M. PFAU, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 429.

(2) G. O. SCHENCK, G. KOLTZENBURG et H. GROSSMANN, *Angew. Chem.*, 69, 1957, p. 177.

(3) G. O. SCHENCK, W. MEDER et M. PAPE, *Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy*, 2nd, Geneva, 29, 1958, p. 352.

(4) J. N. PITTS JR., R. L. LETSINGER, R. P. TAYLOR, J. M. PATTERSON, G. RECKTENWALD et R. B. MARTIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1068.

(5) M. PFAU, R. DULOU et M. VILKAS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1817.

(6) L'appareillage utilisé a été décrit (1).

(7) A. POSPJECHOV, *J. Russ. Phys. chem. Gesells.*, 29, 1897, p. 372; Beilstein XVII, p. 242,

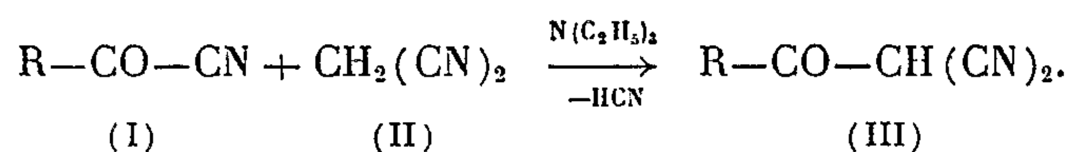
(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure*
24, rue Lhomond, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du malonitrile sur le cyanure de p-nitrobenzoyle.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Fleury** et **Bernard Libis**, présentée par M. Charles Dufraisse.

L'action du malonitrile sur le cyanure de *p*-nitrobenzoyle conduit suivant les conditions opératoires soit au *p*-nitrobenzoyl-malonitrile isolé sous deux formes desmotropes, soit au tricyanovinyl-4 nitrobenzène.

Dans le cadre d'une étude générale sur les nitriles non saturés nous avons été amenés à étudier l'action du cyanure de *p*-nitrobenzoyle (I) sur le malonitrile (II).

En 1958 déjà, Dornow ([1]) décrit un produit réactionnel obtenu en milieu benzénique en présence de triéthylamine et auquel il attribue une structure cétonique (III) ($R = p\text{-}NO_2—C_6H_4—$) :



$$\underset{(I)}{R—CO—CN} + \underset{(II)}{CH_2(CN)_2} \xrightarrow[-HCN]{N(C_2H_5)_3} \underset{(III)}{R—CO—CH(CN)_2}.$$

Nous avons incidemment effectué une condensation analogue, mais en présence de soude alcoolique en milieu benzénique. Dans ces conditions il précipite un produit jaune qui est un sel de sodium. Mais la solution aqueuse de ce dernier, acidifiée jusqu'à pH 1 (HCl ou H_2SO_4) conduit par extraction à l'éther à un dérivé de F 198°, isomère du produit Dornow qui fond à 125°.

Ceci nous a amenés à examiner de façon approfondie les propriétés physiques et chimiques de ces deux isomères. Nous résumons ci-dessous nos observations et les conclusions que nous en tirons.

1. *Produits* F 125° *obtenu par Dornow*. — Sa synthèse dans les conditions citées est parfaitement reproductible (analyse CHN correspondant à $C_{10}H_5O_3N_3$). Cristaux jaunes solubles dans l'eau, le dioxanne, la pyridine (sans réaction), peu soluble dans l'éther et le benzène.

Propriétés de la solution aqueuse : elle est neutre (pH sans changement après 4 jours); faible coloration avec $FeCl_3$; elle absorbe instantanément le brome (1,3 mole Br/mole de produit) en s'acidifiant et il précipite dans le milieu de l'acide *p*-nitrobenzoïque, tandis que la totalité de l'oxydant engagé est titrée après addition de KI. En acidifiant la solution aqueuse à HCl on extrait à l'éther l'isomère de F 198°.

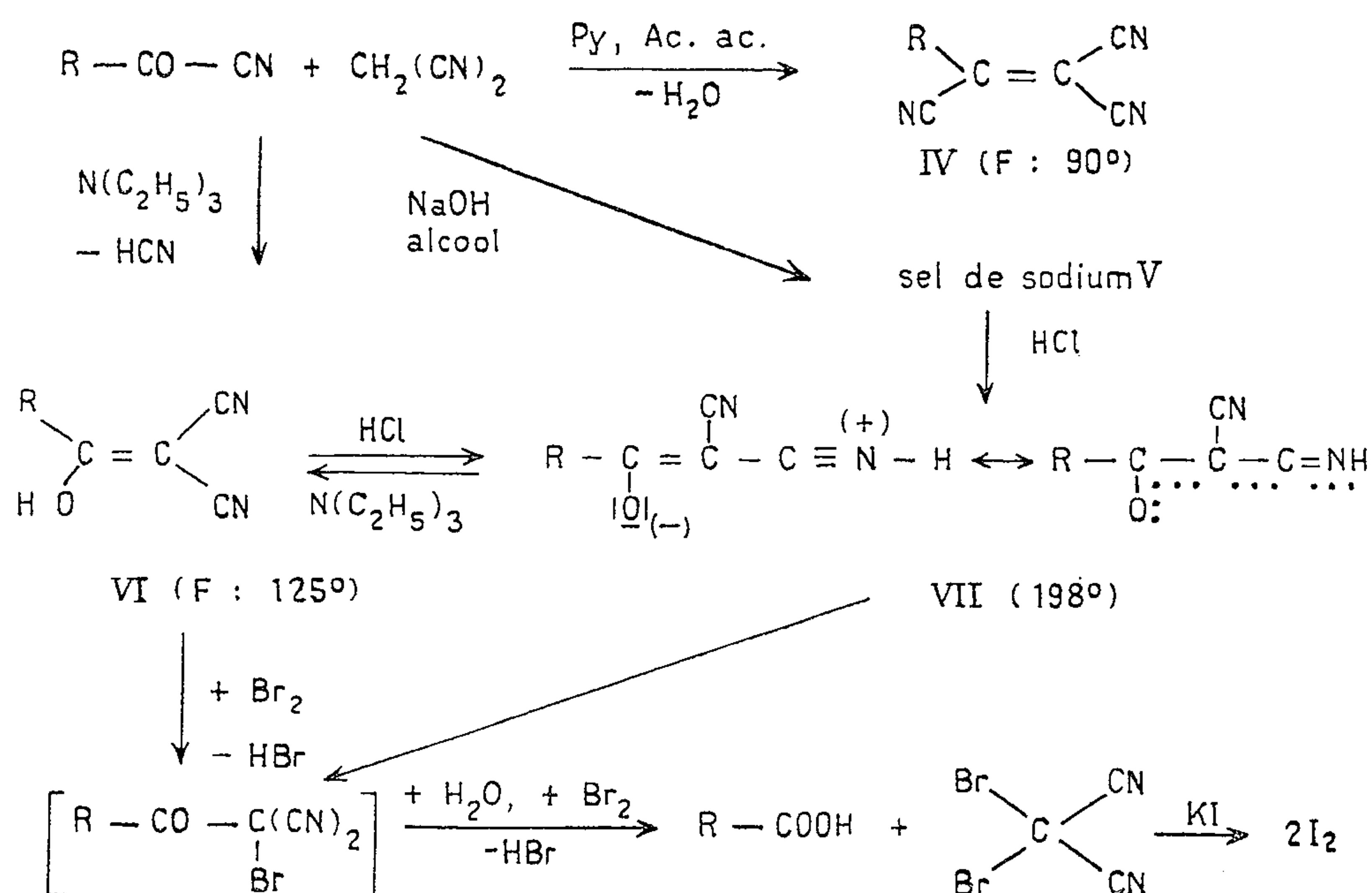
Spectre infrarouge ([5]) : pas de bandes C = O entre 5,8 et 6 μ; bande CN conjuguée à 4,52 μ, bandes à 3,3, 3,4 et 3,7 μ (vraisemblablement OH chelaté), nombreuses bandes entre 6 et 8 μ et dans la région 11-12 μ provenant du noyau aromatique disubstitué.

2. *Produit* F 198°. — Nous l'obtenons comme décrit à partir de l'isomère 125° ou par l'intermédiaire du sel de sodium (V) déjà mentionné.

Par cristallisation dans le dioxanne on obtient des cristaux incolores (analyse CHN correspondant à $C_{10}H_5O_3N_3$) solubles dans l'eau, l'éther et les solvants oxygénés d'une façon générale, insolubles dans le benzène. Le solution pyridinique laisse précipiter un sel de pyridinium par addition de benzène.

Propriétés de la solution aqueuse : fortement acide (pK_a calculé 1,1 environ); il s'agit donc d'un acide d'une force voisine de celle de l'acide oxalique. Réaction instantanée avec le brome comme précédemment (précipitation d'acide *p*-nitrobenzoïque), mais on consomme 2 moles de Br/mole de produit. Pas de coloration au $FeCl_3$. En neutralisant à la triéthylamine on précipite l'isomère de F 125°.

Spectre infrarouge ([3]) : absence de bande C=O entre 5,8 et 6 μ; bande nitrile à 1,43 μ (non conjuguée), large et intense bande à 3,31 μ ressemblant aux bandes de certains chlorhydrates d'α-acylaminonitrilium, bandes du noyau benzénique comme précédemment.



3. *Conclusions.* — Trois formes tautomères sont possibles : une forme énolique (VI), une forme cétonique (III), une forme cétène-imine (VII). Pour cette dernière d'ailleurs le groupe CO peut être dissimulé par suite d'une salification interne (sel interne de nitrilium) ([2]). Compte tenu de nos observations, nous pensons qu'il faut attribuer une structure enol (VI) au produit Dornow (F 125°) au moins en ce qui concerne sa forme solide et une structure de sel interne de nitrilium au dérivé F 198° (VII).

En solution aqueuse (VI) (qui n'acidifie pas le milieu) pourrait se trouver en équilibre avec une forme cétonique (III) (n'absorbant pas le brome), alors que (VII) est très fortement dissocié avec formation d'un anion

mésomère cétène-imine R—CO—C(CN) = C = $\overline{N}|^{(-)}$, stable dans le milieu acide qu'il s'est créé.

Enfin nous signalons qu'en présence de pyridine/acide acétique en milieu benzénique [*voir* à ce propos ([3])] la condensation (I) sur (II) conduit par aldolisation-crotonisation au tricyanovinyl-4 nitrobenzène (IV) (cristaux incolores de F 90°; analyse CHN : $C_{11}H_4O_2N_4$).

L'ensemble de ces réactions est résumé dans le tableau ci-dessous ($R = p\text{-}NO_2—C_6H_4—$).

Nous poursuivrons actuellement l'étude de ces produits, d'une part pour confirmer les structures proposées et d'autre part pour étudier l'influence du reste R sur la stabilité des deux isomères. Mais nous tenions à signaler dès à présent ce genre particulier de prototopie [pour un cas analogue *voir* ([4])].

(*) Séance du 5 mars 1962.

([1]) A. Dornow et H. Grabjöfer, *Ber.*, 91, 1958, p. 1824; A. Dornow et E. Schloese, *Ber.*, 91, 1958, p. 1830.

([2]) *Voir* à ce sujet : F. Arndt, H. Scholz et E. Frobel, *Ann. Chem.*, 521, 1936, p. 95.

([3]) G. N. Sansen et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2815.

([4]) B. C. Mc Kusick et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 2806.

([5]) Sur le solide en pastille KBr.

(*Laboratoire de Chimie organique générale, Ecole Supérieure de Chimie, Mulhouse.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Sur les domaines de répartition des solutions solides produites dans le système* KCl-KBr *par compression des poudres cristallines à température ordinaire.* Note (*) de M. **Raymond Hocart** et Mme **Aline Thrierr** (née **Sorel**), présentée par M. Jean Wyart.

L'étude des fréquences statistiques dans chaque domaine de solutions solides est faite par la mesure des indices de réfraction associée au dénombrement des grains. Sauf pour les concentrations molaires initiales supérieures à 80 % KBr les histogrammes sont dissymétriques avec étalement vers KBr.

Par réaction de surface entre grains cristallins de mélanges KCl-KBr comprimés sous 3 t/cm² à température ordinaire, il se forme immédiatement un domaine de solutions solides.

C'est ce que nous avons décelé par l'observation de la frange de Becke, en immersion (Na_D).

La sensibilité de cette méthode optique permet d'atteindre au contour des grains les diverses solutions solides de faible fréquence qui échappent aux rayons X.

Quant à l'étendue de chaque domaine de solutions solides elle dépend de la composition molaire initiale.

Pour cette étude, nous avons rapporté l'indice de réfraction de la solution solide dominante à la composition chimique de cette solution solide, telle que nous l'avons établie par l'analyse diffractométrique X des intensités relatives [1].

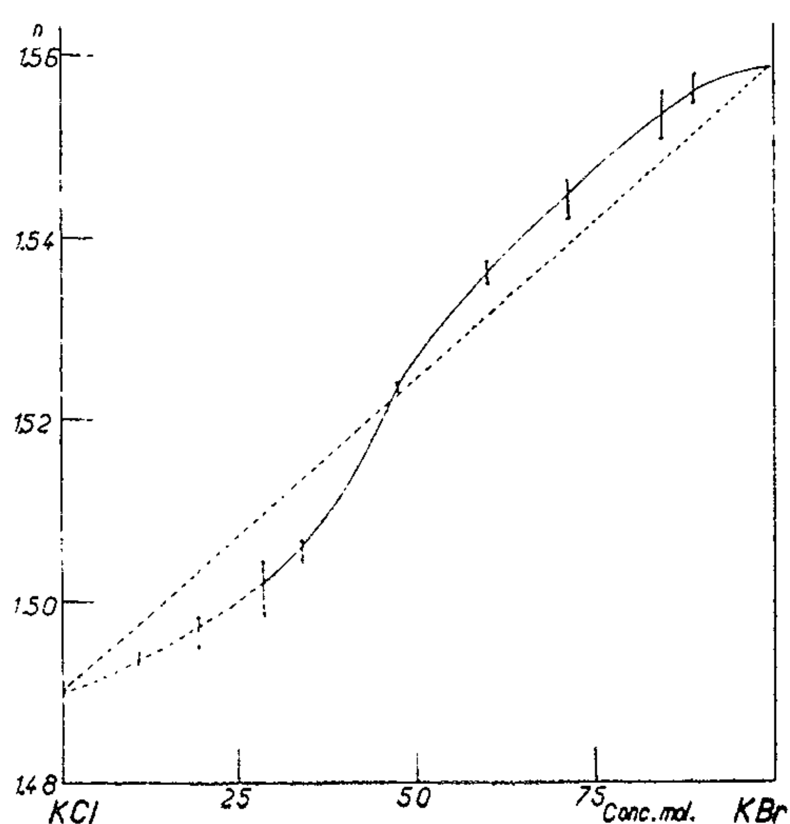


Fig. 1.

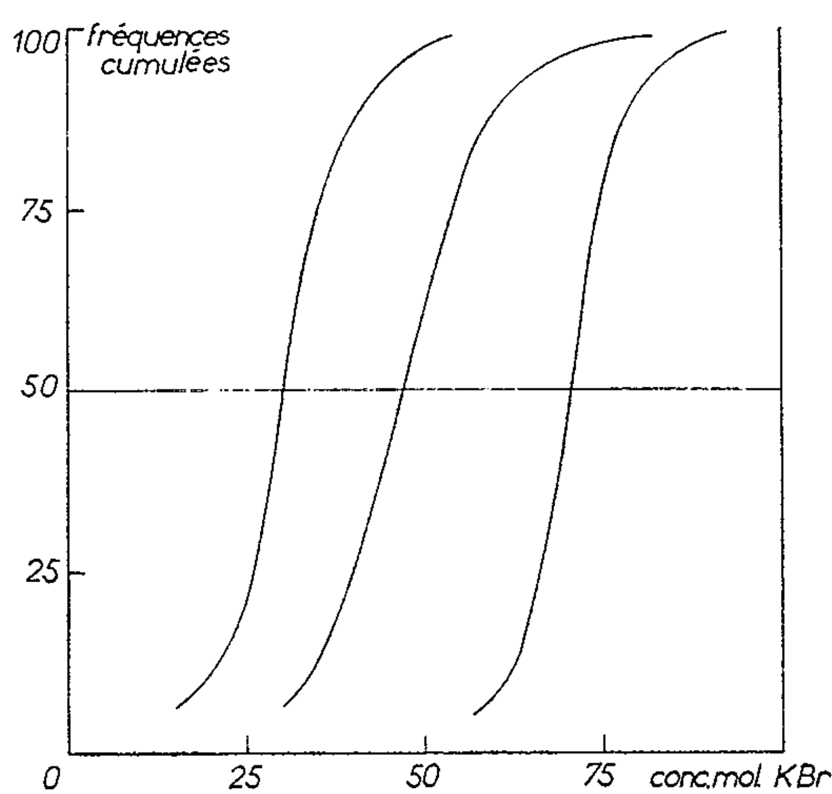


Fig. 2.

Fig. 1. — Indice de réfraction des solutions solides obtenues par compression des poudres KCl-KBr, en fonction de leur composition molaire.

Fig. 2. — Dispersion des solutions solides K(Cl-Br).
Concentration du mélange initial soumis à la compression, *de gauche à droite* : 75 % KCl-25 % KBr; 50 % KCl-50 % KBr; 25 % KCl-75 % KBr.

La courbe $n = f(C)$ (*fig.* 1) donne ensuite la correspondance des indices de réfraction mesurés pour les solutions solides de faible fréquence, avec la composition molaire de celles-ci.

Cette représentation graphique s'écarte de la relation linéaire fournie par la règle d'additivité. La relation entre paramètre absolu et composition chimique s'écarte aussi de cette règle, laquelle est valable pour les solutions solides obtenues par précipitation ou à partir d'un mélange fondu; il se forme alors dans chaque cas une solution solide unique, dans le système KCl-KBr.

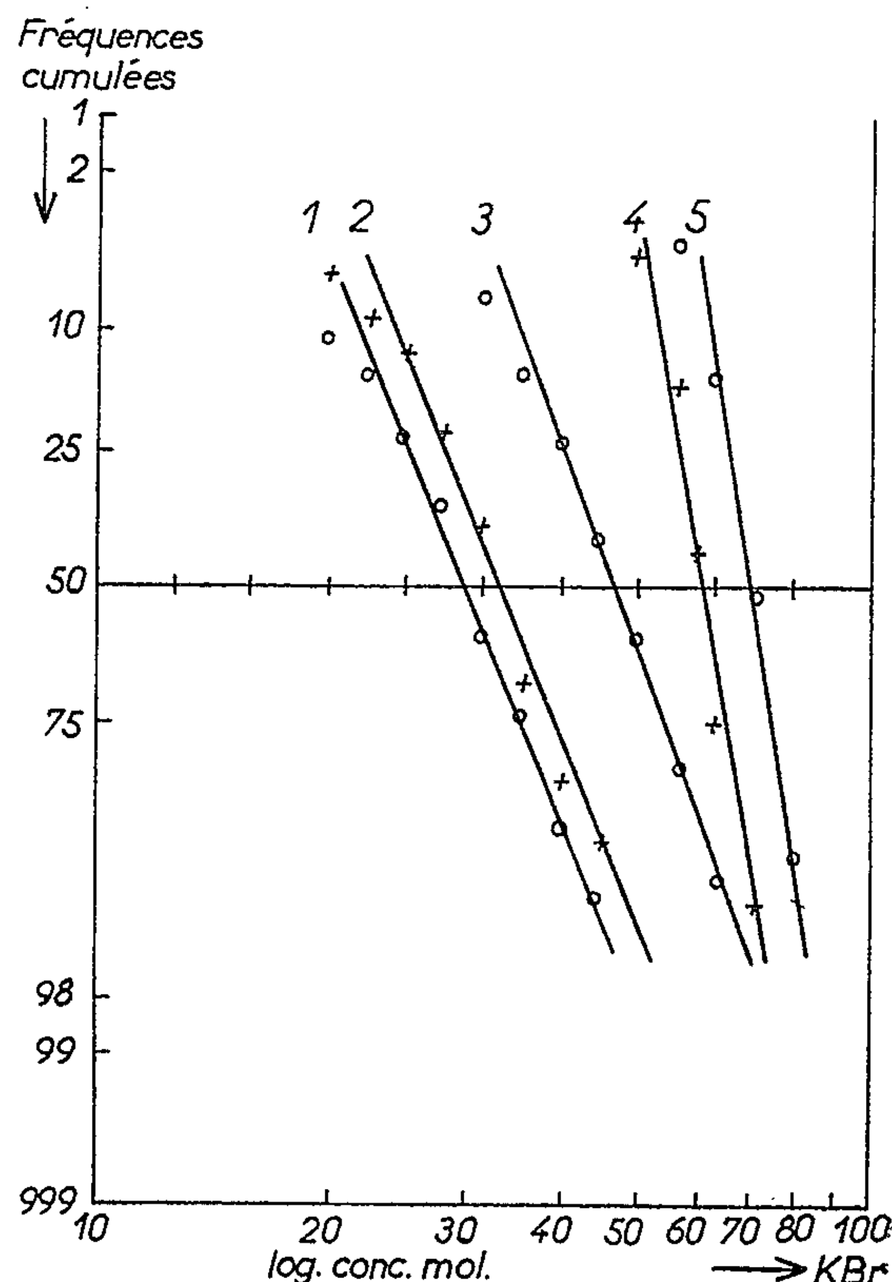


Fig. 3. — Représentation gaussologarithmique des solutions solides K(Cl-Br).

Concentration du mélange initial soumis à compression :

Courbe 1 : 75 % KCl-25 % KBr;
« 2 : 66,6 % KCl-33,3 % KBr;
« 3 : 50 % KCl-50 % KBr;
« 4 : 33,3 % KCl-66,6 % KBr;
« 5 : 25 % KCl-75 % KBr.

Des écarts dans le même sens que ceux que nous avons observés ont été signalés par Wood [2] pour des réactions par diffusion, à haute température, entre grains cristallins, dans le système KCl-KBr, pour les concentrations molaires : 25, 50 et 75 % en KBr. Il a cependant cru devoir attribuer ces écarts à des erreurs expérimentales.

Les histogrammes et les courbes de fréquences cumulées (*fig.* 2) que nous en déduisons pour les diverses solutions solides issues d'une même composition molaire initiale du mélange de poudres, sont dissymétriques. Il y a étalement vers KBr (sauf cependant pour les concentrations initiales non figurées dans cette Note : 83 et 90 % KBr).

La représentation des fréquences cumulées est plus satisfaisante en coordonnées gaussologarithmiques (*fig.* 3) qu'en coordonnées gausso-arithmétiques, surtout pour les solutions solides produites à partir des compositions initiales 25, 33 et 50 % KBr (droites 1, 2 et 3).

Ces droites (de Henri) montrent que le coefficient de dispersion est double, pour les concentrations initiales molaires inférieures ou égales à 50 % KBr (1, 2 et 3), du coefficient de dispersion relatif aux concentrations initiales molaires supérieures à 50 % KBr (4 et 5).

Ces dispersions manifestent l'intervention d'un facteur associé à la concentration molaire initiale de KBr, dans ces réactions de surface.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) A. Thrierr et R. Hocart, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 887.

(2) L. J. Wood et L. J. Breithaupt, *J. Amer Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 727.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne.*)

PÉTROGRAPHIE. — *Les grès et leur milieu.*
Note (*) de M. **André Vatan**, présentée par M. Jean Wyart.

L'accord est loin d'être parfait dans l'opinion des géologues sur les facteurs déterminant la composition d'une roche détritique. Deux grands courants se font jour : l'un donne la place prépondérante aux facteurs tectoniques, l'autre au climat.

Nous désirons présenter des observations, en partie nouvelles, sur les grès en fonction de leur milieu. Elles portent surtout sur des matériaux provenant du Sahara, en particulier ceux de grands sondages pour le pétrole, où il a été possible d'étudier, grâce à des forages en carottage continu, des coupes complètes dans le Cambro Ordovicien. Ces matériaux ont été étudiés en plaque mince, sur un échantillonnage très serré. Les variations minéralogiques ont été déterminées quantitativement au compteur par points. Des études complémentaires ont été faites aux rayons X.

L'ensemble Cambro-Ordovicien, qui mesure environ 500 m d'épaisseur, peut se décomposer en deux masses principales : Une partie supérieure franchement gréseuse, formant à peu près la moitié de la formation, passant vers le bas et progressivement à une partie arkosique reposant, dans les sondages étudiés, sur un socle granitique. La partie supérieure est un grès quartzitique, de granulométrie variable, à grains subanguleux à arrondis. Le tiers supérieur est très quartzifié, le maximum de quartzification étant à environ 100 m sous le sommet. Localement, et surtout sous la zone quartzifiée, le grès est poreux, les pores étant en grande partie occupés par de beaux empilements de kaolinite manifestement authigène. Plus bas dans le forage, la kaolinite s'associe à l'hydromica, orienté sur les grains de quartz et de feldspaths, qui commencent à apparaître, tandis que la kaolinite est localisée au centre des pores. Il paraît évident que la kaolinite est formée par remplacement de l'hydromica.

Progressivement, en allant vers le bas, dans une zone de transition, la kaolinite n'apparaît plus qu'au centre des espaces occupés par l'hydromica et finalement, elle disparaît.

La partie inférieure de la formation est caractérisée par la présence de felspaths abondants et souvent séricitisés. La sidérite est présente en quantités très notables. Les quartz y sont toujours anguleux, parfois corrodés, toujours sans nourrissage. Le ciment d'hydromica provient d'une manière visible de la décomposition des micas et des feldspaths. On observe, en effet, des micas s'effilochant et passant à l'argile micacée du ciment, tandis que les feldspaths altérés se montrent, aux rayons X, formés d'orthose et d'illite.

SÉDIMENTOLOGIE DU DÉPÔT. — Si l'on cherche à donner une explication de l'ensemble de ces faits d'observation, on peut penser que les différences entre les deux parties tiennent à la fois aux conditions de dépôt originelles et aux modifications postérieures au dépôt. Tout le matériel originel semble être en grande partie d'origine granitique et provenir, vraisemblablement, de l'érosion d'un granite du même type que le granite sous-jacent. Une érosion rapide, consécutive à une phase orogénique, a abouti à d'épais dépôts d'arkose dont la moitié inférieure a conservé par suite de la grande vitesse du dépôt, une partie des caractères originels.

La partie supérieure, au contraire, présente des caractères différents qui tiennent aux raisons suivantes :

1° *Passage progressif du stade post-orogénique à celui de la pénéplanation.* — L'orogenèse a cessé; le matériel initial est repris par les courants et plus ou moins roulé; les éléments les plus fragiles sont en partie éliminés mécaniquement.

2° *Actions climatiques.* — Les feldspaths s'altèrent d'abord en séricite puis en kaolinite; les argiles micacées se tranforment en kaolinite.

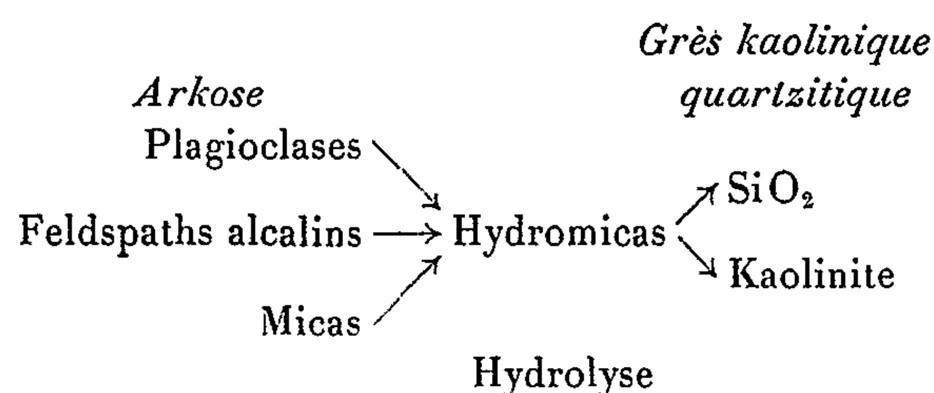
GÉOCHIMIE DU CIMENT. — Les idées sur la géochimie de la silice ont beaucoup évolué ces dernières années, en particulier grâce à M. Millot et à ses collaborateurs. La solubilité du quartz étant beaucoup plus faible que celle de la silice amorphe, une solution riche en silice amorphe devient sursaturée vis-à-vis du quartz, qui se dépose dès que la concentration en silice dépasse 7.10^{-6}. La silice amorphe peut provenir de la décomposition des feldspaths et de l'hydrolyse des hydromicas. Le passage des argiles illitiques, riches en silice, à la kaolinite, plus pauvre en silice, doit s'accompagner en effet de libération de silice. *Ainsi s'explique que là où il y a un ciment d'hydromica, il n'y a pas de silice secondaire et que, inversement, la silice secondaire est accompagnée de kaolinite.*

CADRE GÉOLOGIQUE DE CES PHÉNOMÈNES. — Ces transformations minéralogiques agissant à la fois sur les grains et le ciment sont un reflet des conditions géologiques ayant régné pendant la sédimentation et après le dépôt.

La masse arkosique de base, très rapidement déposée, a été fossilisée en quelque sorte dans un état voisin de celui de son dépôt. Les feldspaths se sont séricitisés; les quartz se sont un peu corrodés; le ciment argileux, probablement détritique à l'origine, a recristallisé, accompagné de sidérite authigène.

Les grès quartzitiques de la fin du cycle sédimentaire, au contraire, ont été vigoureusement délavés. Le ciment micacé a recristallisé en kaolinite. La silice libérée par les phénomènes d'hydrolyse des feldspaths et des minéraux micacés a précipité sur les grains de quartz.

Le bilan peut donc s'établir de la manière suivante :



Si l'on considère l'aluminium comme restant constant, un volume initial d'illite V sera transformé en un volume de kaolinite égal à V × 0,65. Il y a, de plus, libération de silice pour environ 20 % du volume initial. Le reste, soit 15 % est représenté par des cations hydratés évacués en solution. Ainsi s'explique la porosité de la couche à kaolinite authigène.

L'hydrolyse était le fait d'une paléonappe souterraine. La vitesse des eaux était, suivant la loi de Darcy, proportionnelle au gradient hydraulique. L'épaisseur de la zone kaolino-quartzitique est donc en relation avec une topographie ancienne, elle même liée à des axes tectoniques.

Dans le temps, la limite supérieure de la période principale de ces actions d'altération par des nappes est formée par la transgression gothlandienne, amenant sur les grès un masque d'argiles protectrices, mais des érosions postérieures, liées à des phases tectoniques, ont pu amener de nouvelles transformations de ce type.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(*Faculté technique de Téhéran.*)

GÉOLOGIE. — *Déplacement et déformation du pourtour de la Méditerranée occidentale depuis la fin du Miocène.* Note (*) de M. **Georges Dubourdieu**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'Afrique du Nord est sectionnée, de la Tunisie au Maroc, par des décrochements profonds, orientés au Sud-Ouest. Or ces accidents parallèles résultent tous d'efforts dirigés dans le même sens relatif. Et les efforts eux-mêmes s'avèrent tous récents lorsqu'on peut les dater. Une telle concordance dévoile un mécanisme d'ensemble. Le Maghreb a subi un cisaillement en chaîne et sa forme a changé Le phénomène est postérieur aux charriages miocènes, il se poursuit sans doute encore, son ampleur est considérable. Par rapport au Rif, le site de Tunis s'est déplacé de 350 ou 400 km en direction du Nord-Est.

Cette dynamique, esquissée en 1959 ([1]) et précisée depuis, doit avoir des résonances lointaines. J'envisage aujourd'hui l'Italie.

La France et l'Espagne ne portent pas les marques suffisantes d'une déformation comparable, par son intensité et sa jeunesse, à celle de l'Afrique. Il est donc nécessaire, pour expliquer la disparité des mouvements en jeu, que la Méditerranée ait diminué de largeur à l'Est de Gibraltar. Or, comme l'Italie et la Sicile constituent un pont géologique en travers de la mer, ces pays doivent accuser le resserrement tardif de leurs marges. Examinons les faits.

Le rapprochement de l'Afrique et de l'Europe implique la compression du territoire italien, ou bien son déplacement par rapport aux continents eux-mêmes. Or, du côté européen, l'Apennin ne s'est pas beaucoup avancé vers les Alpes depuis la fin du Miocène. Et, d'autre part, les anomalies transversales de la péninsule ne traduisent pas un raccourcissement assez marqué aux époques récentes. Par conséquent, la solution du problème doit se trouver vers la Sicile.

Une hypothèse apparaît d'emblée, grâce à la géographie. L'arc calabro-sicilien est resserré. L'Italie et la Sicile n'auraient-elles pas fléchi comme un genou, avec une articulation à Messine ? ([2]) Le mécanisme permettrait d'absorber à lui seul un mouvement très vaste. Mais il faudrait, bien sûr, qu'il puisse être confirmé.

Or tel est précisément le cas, semble-t-il.

La Sicile et l'Afrique Mineure ont une évolution comparable au Tertiaire. Les sédiments sont analogues et parfois identiques. Les mêmes flyschs sont charriés sur les régions du Nord ([3]). Des subsidences marquées se font sentir au Miocène. D'ailleurs, selon un schéma de G. Castany ([4]), les zones géologiques de Tunisie se retrouvent en Sicile, avec leurs caractères et dans les mêmes positions respectives. Mais, pourtant, les directions tectoniques des domaines homologues ne s'accordent pas entre elles.

Tout se passe comme si la Sicile s'était déplacée de 100 km vers l'Est ou le Sud-Est par rapport à la Tunisie, et ceci en tournant de 30 ou 40° dans le sens des aiguilles d'une montre. Le mouvement aurait dû se produire après les paroxysmes orogéniques et les affaissements miocènes. Son élimination permettrait, entre autres raccords, de situer les plis est-ouest des Sicani dans le prolongement exact de l'Atlas tunisien.

Admettons, à titre d'hypothèse, le déplacement suggéré. Le Canal de Sicile aurait alors subi des perturbations et, d'autre part, la plate-forme immergée à l'Est de la Tunisie devrait porter la cicatrice d'une ancienne coupure ([3]). Or voici quelques faits ([4]). Les îles de Pantellaria et Linosa sont des volcans édifiés au Plio-Quaternaire. Entre le cap Bon et Trapani, les hauts-fonds sont allongés du Nord-Ouest au Sud-Est : ils s'opposent à la fois, par leur direction, aux dispositifs montagneux de Tunisie et Sicile. De Pantellaria à Malte, la topographie sous-marine est caractérisée par des creux accentués, pouvant descendre à 1800 m de profondeur. Comme le notait Paul Fallot, une discontinuité est possible entre l'Afrique et le bloc sicilien.

La flexion du genou italien aurait comprimé la Sicile, forcée à se mouvoir dans un cadre rigide. L'île aurait subi, en particulier, la pression de ses bordures tunisienne et calabraise. Or, là encore, les données sont évocatrices. A. Caire, L. Glangeaud, Cl. Grandjacquet font état, entre autres anomalies récentes, d'ondulations sub-méridiennes façonnées depuis le Sarmatien ([5]).

Les mêmes auteurs envisagent les derniers événements tectoniques de part et d'autre du détroit de Messine. Au Pontien et au Plio-Quaternaire, des mouvements se produisent dans toutes les directions, qu'il s'agisse de soulèvements ou d'affaissements, de dislocations ou de plis. La notion d'une articulation italo-sicilienne ne pourrait-elle rendre compte, dans une certaine mesure, du chaos observé ?

Prenons du recul. L'Afrique se déplace, pousse la Sicile, l'oblige à changer d'orientation, détermine un fléchissement, encore hypothétique, à la jointure de Messine. Le mouvement augmente la différence de longitude existant entre la Calabre et la Tunisie. Il exige que l'Italie soit refoulée vers le domaine adriatique. Or la péninsule a subi des efforts transversaux aux époques récentes. Les failles des Abruzzes, orientées surtout au Nord-Ouest, peuvent intéresser le Miocène supérieur, le Pliocène, voire le Quaternaire (A. Bally). Pour R. B. Behrmann, le bombement de l'Apennin est postérieur au Tortonien et, pour P. de Wijkerslooth, ce même bombement est en pleine évolution au début de l'Astien. Les plis cachés sous la plaine du Pô, dirigés au Nord-Ouest ou à l'Ouest-Nord-Ouest, déforment le Pliocène (*Agip Mineraria*).

Après la guerre de 1914, J. Bourcart fut surpris par la vigueur des plissements tardifs en Albanie et, aussi, par les changements morphologiques récents du littoral dalmate. Ainsi émit-il l'hypothèse, dès 1924,

d'un rétrécissement de l'Adriatique sous l'influence d'un effort toujours actuel (6). Et, pour ma part, je suis frappé par la disposition des chaînes joignant la Grèce à la Yougoslavie. Comme il ressort d'un beau schéma de J. Aubouin (7), l'ensemble helléno-dinarique est brusquement infléchi au niveau du vieil accident de Scutari-Pec. Il semble que l'Italie ait refoulé vers le Nord-Est les unités dalmates et albanaises, et ceci en exerçant une poussée maximale à hauteur des Pouilles. Le chevron dessiné au Nord de Tirana par les grands axes tectoniques traduirait un mouvement récent, postérieur à la mise en place des nappes.

Je conclus. L'idée d'une flexion italo-sicilienne s'accorde avec de nombreux faits. L'évolution dynamique de la Méditerranée commence à transparaître. Voici, en tenant compte de remarques antérieures, un bilan des événements inférés depuis la fin du Miocène. Le Maghreb se déplace vers le Nord, se cisaille et s'allonge. La distance des sites de Tunis et Tanger augmente de quelque 200 km. En revanche, la Méditerranée se resserre, sa largeur diminuant d'au moins 200 km sur le méridien de Gênes. Le territoire italien ploie sous la poussée de l'Afrique, la Sicile pivote, la péninsule s'éloigne vers l'Orient. La France, elle, ne paraît pas se déformer beaucoup. Mais l'Espagne enregistre peut-être quelques décrochements en direction du Nord-Ouest.

Les perturbations évoquées ne sauraient dévoiler, malgré leur ampleur, qu'une partie des mouvements réels de la croûte terrestre. Il serait invraisemblable, en effet, que toute la force d'entraînement ait été absorbée dans un écrasement du domaine méditerranéen ou, si l'on préfère, que l'Europe ait été immobile tandis que l'Afrique progressait. D'ailleurs, la dérive probable du bloc corso-sarde (8) peut fournir une indication sur le déplacement de la France. Il faut donc concevoir un phénomène majeur. Le Maghreb et l'Europe occidentale gagnent des latitudes plus élevées. Une valeur d'environ 500 km peut être avancée pour le déplacement post-helvétien de l'Afrique. La translation globale s'accompagne de déformations là où varie la rigidité de l'ensemble mobile, c'est-à-dire, au premier chef, sur les bords de la Méditerranée. Ces points faibles sont très sujets aux séismes.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) G. Dubourdieu, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2799.

(2) Argand envisageait la flexion du territoire italien, avec une cicatrice à l'Est de la Tunisie. Mais, pour lui, le mouvement résultait d'un glissement de la Sicile le long de toute l'Afrique du Nord.

(3) A. Caire et M. Mattauer, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1804.

(4) G. Castany, *Annales des Mines et de la Géologie*, 16, 1956, Tunis.

(5) A. Caire, L. Glangeaud et Cl. Grandjacquet, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 2, 1960, p. 915.

(6) J. Bourcart, *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 1298.

(7) J. Aubouin, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 2, 1960, p. 487.

(8) G. Dubourdieu, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 510.

(*Collège de France, Géologie.*)

GÉOLOGIE. — *Détails structuraux de la chaîne calcaire dans les environs de Roccella Valdemone (monts Péloritains, Sicile).* Note de M. **René Truillet**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La chaîne calcaire se compose de deux unités superposées distinctes. Son chevauchement sur le Flysch des Nébrodi ou Flysch du monte Soro est recoupé par une faille verticale qui fait disparaître toute trace du chevauchement à l'affleurement. Cet accident s'atténue à son tour et serait relayé par une flexure.

Dans leurs récents travaux sur la zone s'étendant de Sant'Agata di Militello à Floresta, B. Campisi ([1]) et R. Colacicchi ([2]) ont étudié la chaîne calcaire en détail, et en particulier ses relations avec les unités voisines. B. Campisi a très clairement analysé la grande nappe de chevauchement constituée de formations métamorphiques, secondaires et tertiaires (unité des monts Péloritains) recouvrant le Flysch des monts Nebrodi, encore appelé Flysch du Monte Soro (L. Ogniben) ([3]).

Nous exposons ici les résultats d'un travail effectué à l'Est du secteur étudié par B. Campisi. La route N. 116 qui conduit de San Domenica Vittoria à Floresta, entre les kilomètres 12 et 13, après le pont 1176, en V. C. 963 006 ([4]), montre nettement la structure de la chaîne calcaire. La base est formée par une unité (épaisseur : environ 100 m) de calcaires en petits bancs fortement contournés et parfois même écrasés, à patine blanche et grain fin.

Nous y avons trouvé des *Aptychus* : *Lamellaptychus angulocostatus* (Pet.), *L.* gr. *atlanticus* (Hennig), *L.* aff. *atlanticus* (Hennig), *L.* gr. *angulocostatus* (Pet.) forme tératologique, *L.* gr. *subdidayi* sens large Trauth. M. Durand Delga qui a bien voulu déterminer ces échantillons leur attribue un âge hauterivien-barrémien. Chevauchant ces calcaires suivant une surface irrégulière, mais grossièrement horizontale, nous trouvons la série des phyllades, d'épaisseur variable, qui emballe de grosses masses de calcaire métamorphique bleuté, de dolomie cristalline ocre jaune vacuolaire, ainsi que des roches éruptives basiques vertes. La série liasique débutant par un conglomérat rouge de base, encore appelé « anagénites », repose en discordance sur les phyllades. Elle se poursuit par des dolomies et calcaires dolomitiques jaunâtres, puis des calcaires compacts et graveleux oolitiques ou pseudo-oolitiques, de couleur gris clair.

Ces dolomies et calcaires forment une suite de chaînons discontinus à la base desquels le conglomérat rouge, de 2 à 3 m d'épaisseur en moyenne, donne un niveau repère également discontinu; car le chevauchement a entraîné parfois une forte réduction tectonique de la série; de plus, la série molassique oligo-miocène en général relativement tranquille la recouvre en transgression avec un faible pendage vers le Nord. Ainsi, avant d'atteindre le kilomètre 13, entre les phyllades et l'Oligo-Miocène,

on n'observe que quelques mètres de dolomie : les chaînons liasiques peuvent être masqués totalement lorsque l'Oligo-Miocène repose directement sur les phyllades.

Dans la Contrada Scaletta, au Nord de Roccella Valdemone, nous observons une coupe semblable. La série crétacé y est toutefois plus complète. Elle débute par 30 m d'une alternance régulière de calcaires gris bleu foncé, parfois silicifiés en bancs de 5 à 15 cm avec des passées marneuses de 1 à 5 cm. Vient ensuite une barre de calcaire massif conglomératique à silex, épaisse d'une vingtaine de mètres environ. Nous retrouvons au-dessus le faciès des calcaires en petits bancs qui, dans la coupe précédente, nous avaient fourni une faune de l'Hauterivien-Barrémien. Dans l'alternance de base, nous avons récolté : *Lamellaptychus* gr. *beyrichi* Oppel ?, *L. lithographicus* (Oppel) var. *curvata* (Oost), *L.* gr. *beyrichi* var. *fractocosta* Trauth, qui indiquent très probablement un âge tithonique; et immédiatement au-dessus de la barre calcaire : *Lamellaptychus didayi* (Coq) *L.* gr. *angulocostatus* (Pet.), *L.* gr. *submortilleti* Trauth, *L.* gr. *mortilleti* (Pictet et Loriol), *L.* sp. (nov. sp) rappelant *submortilleti* var. *retroflexa*, le bord externe étant rectiligne), *L.* gr. *subdidayi* Trauth. Toujours d'après les déterminations de M. Durand Delga, cet ensemble, qui selon les échelles classiques présente un certain mélange, indique un âge valanginien-hauterivien. Notons l'existence d'une véritable lumachelle formée d'*Aptychus* et principalement de *Lamellaptychus* gr. *submortilleti* Trauth. Cette lumachelle de 2 à 3 cm d'épaisseur présente une extension horizontale d'une dizaine de mètres. Les niveaux hauterivien-barrémiens suivent en continuité.

Les calcaires sont chevauchés par les phyllades sur lesquelles repose la Molasse oligo-miocène; on ne trouve que rarement de la dolomie liasique entre ces deux formations.

Aux environs du Torrente Scarmuzzo les calcaires hauteriviens-barrémiens passent progressivement à des calcschistes rouges et blancs au faciès « scaglia » où P. Marie a déterminé *Rosalinella* (*Globotruncana*) *appenninica*, *Gumbelina* et *Globigerina* qui indiquent un âge cénomanien. D'une façon générale, si l'on suit la chaîne calcaire de la route N. 116 jusqu'à Roccella Valdemone, on observe constamment la superposition de deux unités bien distinctes : l'inférieure constituée de calcaires crétacé inférieur et de « scaglia », la supérieure composée de phyllades, de la série liasique et de la Molasse oligo-miocène.

Un rapprochement s'impose entre les calcaires crétacé inférieur de l'unité inférieure et ceux de l'unité tithonique récemment reconnue à Novara di Sicilia ([5]) d'âge identique sous des faciès différents.

Il reste à envisager les rapports de la chaîne calcaire avec le Flysch des Nébrodi ou Flysch du Monte Soro. Notons qu'au Sud de Roccella Valdemone, au Serro Cinquonze, le Flysch, qui depuis la mer tyrrhénienne se trouve en bordure Sud de la chaîne calcaire, est remplacé aux affleure-

ments par de la Molasse fine oligo-miocène. Du pont 1176 jusqu'à Roccella Valdemone, la limite chaîne calcaire-Flysch est généralement située au fond d'un torrent, le flanc Sud ou Sud-Ouest étant constitué de Flysch, le flanc Nord ou Nord-Est de calcaires crétacé inférieur contournés, exceptionnellement de phyllades, calcaires liasiques ou Molasse oligo-miocène; les deux unités se faisant face. Étant donné que le fond des torrents se situe parfois aux environs des cotes 700 m, et qu'au sud le Flysch atteint rapidement des cotes voisines de 1300 m, on peut affirmer que le contact a perdu les caractères d'un grand chevauchement sub-horizontal comme B. Campisi l'a décrit vers l'Ouest. Lorsqu'on se dirige vers Malvagna, dès que le Flysch est remplacé par la Molasse oligo-miocène, le chevauchement n'est plus visible; seul un important accident subvertical, orienté Est-Ouest, a soulevé le compartiment Nord et a ainsi mis à jour les séries liasiques complétées ici par une alternance de calcaires marneux du Lias moyen. Il se peut que le chevauchement se poursuive en profondeur, dénivelé par cet accident subvertical qui en ferait disparaître toute trace en surface. Au Nord de la cassure, la Molasse oligo-miocène a un pendage moyen de 20 à 50° vers le Nord, alors qu'au Sud elle pend de 40 à 60° Sud. Cet accident doit avoir un rejet important car au Sud de celui-ci, la Molasse présente un faciès assez fin, alors qu'au Nord, au-dessus de la puissante série liasique, elle comporte à la base un épais conglomérat. Cet accident incliné tantôt vers le Nord, tantôt vers le Sud, met en contact des calcaires liasiques et phyllades avec de la Molasse oligo-miocène, ce qui prouve que l'accident a joué ou rejoué tardivement, postérieurement au dépôt de la Molasse. Vers l'Est, en approchant de la route N. 185, cet accident acquiert un pendage plus faible vers le Sud, puis le Sud-Ouest, avec une direction Sud-Est. Au Nord-Est de Francavilla di Sicilia, il devient de plus en plus difficile à suivre, car il met en contact Molasse contre Molasse; son rejet apparaît de plus en plus faible pour finalement faire place à une simple flexure qui se poursuivrait en direction de Giardini, la Molasse étant continue de part et d'autre de l'accident.

L'âge approximatif des différentes phases et la reconstitution de celles-ci sera envisagé dans une publication ultérieure.

(1) B. Campisi, *Bol. Serv. geol. d'Italia*, 80, 1958, p. 565-610.

(2) R. Colacicchi, *Bol. Serv. geol. d'Italia*, 80, 1958, p. 497-572.

(3) L. Ogniben, *Riv. Min. Sicil.*, 11, nos 64-65, 1960, p. 183-212.

(4) Identifié avec les coordonnées U. T. M. sur la carte topographique au 1/25 000e, feuille 262, IV, Nord-Ouest.

(5) R. Truillet, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 3, 18 décembre 1961 (sous presse).

(*Laboratoire de Géographie physique et Géologie dynamique de la Sorbonne.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Analyse séquentielle et lithostratigraphie du Paléogène nord-aquitain.* Note (*) de M. **André Klingebiel**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La comparaison des rythmes sédimentaires et des ensembles lithologiques mis en évidence dans l'Eocène nord-aquitain, permet d'étendre aux formations continentales de bordure, certaines des principales subdivisions stratigraphiques établies dans le domaine marin. Des précisions sont apportées à l'histoire géologique de ce bassin.

L'analyse séquentielle à partir des seules données de forage a permis à divers auteurs [1] d'établir d'intéressantes corrélations lithostratigraphiques au sein de séries sédimentaires particulières appartenant à un même bassin. A l'occasion d'une récente étude sédimentologique des formations du Paléogène dans le Nord de l'Aquitaine [2], nous avons choisi quatre coupes de forages qui, le long de la basse vallée de la Dordogne, intéressent des domaines variés de la sédimentation : marine à Ambès, alternativement marine et continentale à Moulon, exclusivement continentale terrigène à Sainte-Foy-la-Grande et continentale lacustre à Issigeac.

Dans le cadre de séries virtuelles locales particulières à chacun des domaines sédimentaires étudiés, nous nous sommes attachés à reconstituer des séquences lithologiques en tenant compte : de la granulométrie, de la morphoscopie et de la minéralogie des éléments détritiques; de la composition du matériel argileux [3]; de la nature du ciment carbonaté; de la présence de dépôts particuliers : pyrite, limonite, glauconie, dolomite, gypse, barytine authigène et lignite; des microfaciès [4] et de la faune. Ainsi, compte tenu des particularités paléogéographiques de ces quatre coupes de forages, la comparaison des rythmes sédimentaires et la corrélation des séquences lithologiques nous a permis d'étendre au domaine continental azoïque les grandes subdivisions lithostratigraphiques établies dans le domaine marin contigu. Là en effet, chacune des trois grandes subdivisions de l'Eocène (inférieure, moyenne et supérieure) correspond sensiblement à un groupe de séquences dont l'évolution générale dessine une séquence majeure typique d'un cycle sédimentaire.

Il nous est alors possible de préciser [5] l'histoire de la sédimentation terrigène dans le golfe nord-aquitain pendant cette période.

Durant tout l'Eocène inférieur les apports terrigènes sont essentiellement argileux kaoliniques. Toutefois, dans les faciès marins ou lagunaires souvent dolomitiques de petites quantités d'illites et de montmorillonites probablement néoformées peuvent être décelées. Le cortège des minéraux lourds à staurotides et tourmalines dominantes est directement hérité du substratum crétacé. Les termes marneux ou calcaires à Ambès, argileux ou calcaires à Moulon s'ordonnent en quatre séquences. Dans les deux

dernières, l'apparition progressive d'éléments sableux marque une évolution négative de la sédimentation alors que de plus fortes proportions de dolomites et d'argiles néoformées soulignent les fins de séquences. On peut rapporter à ce premier cycle les dépôts sablo-argileux de Sainte-Foy-la-Grande où se manifeste une certaine régularité dans les apports. A Issigeac, il semble que corresponde à cette période calme, le dépôt de calcaires à *Microcodium* où une seule séquence peut être distinguée.

Le cycle éocène moyen se réalise en deux étapes de caractères bien distincts. Durant la première se déposent d'importantes formations sableuses, riches en grenats et disthène, dont l'arrivée se produit selon un rythme très saccadé. De fugaces moments de calme sédimentaire sont révélés par de petits niveaux de marnes dolomitiques à gypse et barytine authigène (Ambès) ou d'argiles à lignite (Moulon) ou encore d'argiles et de sables fins (Sainte-Foy-la-Grande). Dans tous ces termes de fin de séquence, on observe un net enrichissement des sédiments en grenat. Le matériel argileux reste de nature essentiellement kaolinique. A Issigeac par contre, il n'y a pas eu d'apports détritiques notables, comme l'atteste le cortège de minéraux lourds qui n'a pas varié depuis le Crétacé.

Durant la seconde, se produit une importante transgression marine. Ce phénomène s'accompagne partout d'un ralentissement des apports terrigènes et d'une augmentation d'amplitude des séquences. La transgression est franche à Ambès, épisodique à Moulon. Plus à l'Est, à Sainte-Foy-la-Grande, la sédimentation terrigène fluviatile persiste, mais les sables grossiers disparaissent alors que les termes argileux se développent. A Issigeac, la sédimentation de type lacustre est soit calcaire, soit argileuse. Le matériel argileux est de plus en plus riche en illites, tant dans le domaine marin que dans le domaine continental. En fin de cycle apparaissent de petites proportions de montmorillonites dans les niveaux marnodolomitiques à évaporites (gypse et barythine authigène) qui soulignent les fins de séquences.

Le cycle sédimentaire correspondant à l'Eocène supérieur, débute par une nette reprise des apports détritiques sableux auxquels succèdent trois séquences marquant trois stades de cette dernière transgression, nette à Ambès, timide à Moulon. On retrouve à Issigeac trois séquences lacustres soulignées par des apports sableux à grenat et disthène dominants. La sédimentation terrigène s'effectue selon un rythme plus saccadé. Le matériel argileux se caractérise par sa richesse en montmorillonites et illites, et une teneur en kaolinite de plus en plus faible. La même association se retrouve dans la moitié supérieure des sables argileux traversés à Sainte-Foy-la-Grande ainsi que dans les « Sables du Périgord », que nous avons ainsi été amenés à considérer comme d'âge éocène supérieur [6]. Les termes ultimes de ce cycle ont des caractéristiques minéralogiques particulières. Partout les colloïdes deviennent prédominants et, outre la dolomite et les sulfates authigènes, apparaissent des chlorites dans les

milieux lagunaires sursalés. Dans le domaine lacustre se déposent des sépiolites et des attapulgites.

Les variations d'altitudes et de puissance des sédiments correspondant à ces différents cycles sédimentaires montrent que des mouvements tectoniques se sont produits à divers moments de l'Eocène. Ils se traduisent à la fois par des phases d'érosion et de transport sur le continent, des mouvements de transgression en liaison avec les déformations du substratum crétacé, et par des déplacements des zones d'accumulation des éléments terrigènes. Dans la région d'Issigeac qui semble avoir toujours constitué un point haut, la sédimentation, malgré son caractère lacustre, reflète ces pulsations par l'alternance des sédiments argileux ou chimiques. Les éléments détritiques de piedmont n'y ont aterri qu'à de brefs instants de l'Eocène supérieur. A l'Ouest, où la sédimentation est soit marine, soit continentale, c'est à Ambès que la puissance relative de l'Eocène inférieur est la plus grande; c'est à Moulon que les dépôts de l'Eocène moyen prennent le plus d'ampleur, et c'est enfin à Sainte-Foy-la-Grande que ceux rapportés à l'Eocène supérieur se développent sur une plus grande puissance encore, s'étalant même jusque dans la région d'Issigeac.

Bien qu'encore fragmentaires, les résultats de cette première étude montrent que dans un domaine correspondant à une zone de réception détritique, il existe des ensembles lithologiques bien différenciés dans lesquels la corrélation de séquences homologues permet d'ébaucher l'histoire des variations du cadre paléogéographique.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) A. LOMBARD, M. GOTTIS, Y. JULLIAN et M. MAINGUY, *The World Petroleum Congress, the Hague*, 1951, Section I, p. 449-462, 7 figures.

(2) A. KLINGEBIEL, *Thèse Géologie approfondie*, Université de Bordeaux, 1961.

(3) G. MILLOT, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2536.

(4) A. CAROZZI, *Archives des Sciences*, 3, 1950, p. 17-40 et 95-146.

(5) G. KULBIKI, *Sciences de la Terre*, nos 1-2, 1956, p. 5-101, 21 figures 4, planche hors-texte.

(6) A. KLINGEBIEL, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.* n° 4, 1961, p. 111.

(Centre de Géologie approfondie de la Faculté des Sciences de Bordeaux.)

OCÉANOGRAPHIE. — *Une cause probable des écoulements turbides profonds dans le canyon sous-marin du Var (Alpes-Maritimes).* Note (*) de M. **Maurice Gennesseaux**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Dans plusieurs Notes précédentes, J. Bourcart et ses collaborateurs [1] ont montré que le canyon sous-marin du Var était rempli de galets et de sable jusqu'au début de la plaine abyssale méditerranéenne, dépôts imputables à des courants de turbidité.

De nouveaux dragages réalisés à bord du bâtiment océanographique *Winaretta Singer* (Institut Océanographique) ont montré que le talweg proprement dit du canyon, entre 700 et 1500 m de profondeur, était tapissé, sur une faible largeur « visible », de galets dont le plus grand axe atteint 10 cm. Ces galets sont identiques morphologiquement et pétrographiquement à ceux du lit aérien du Var et empruntés pour la plupart au conglomérat pliocène.

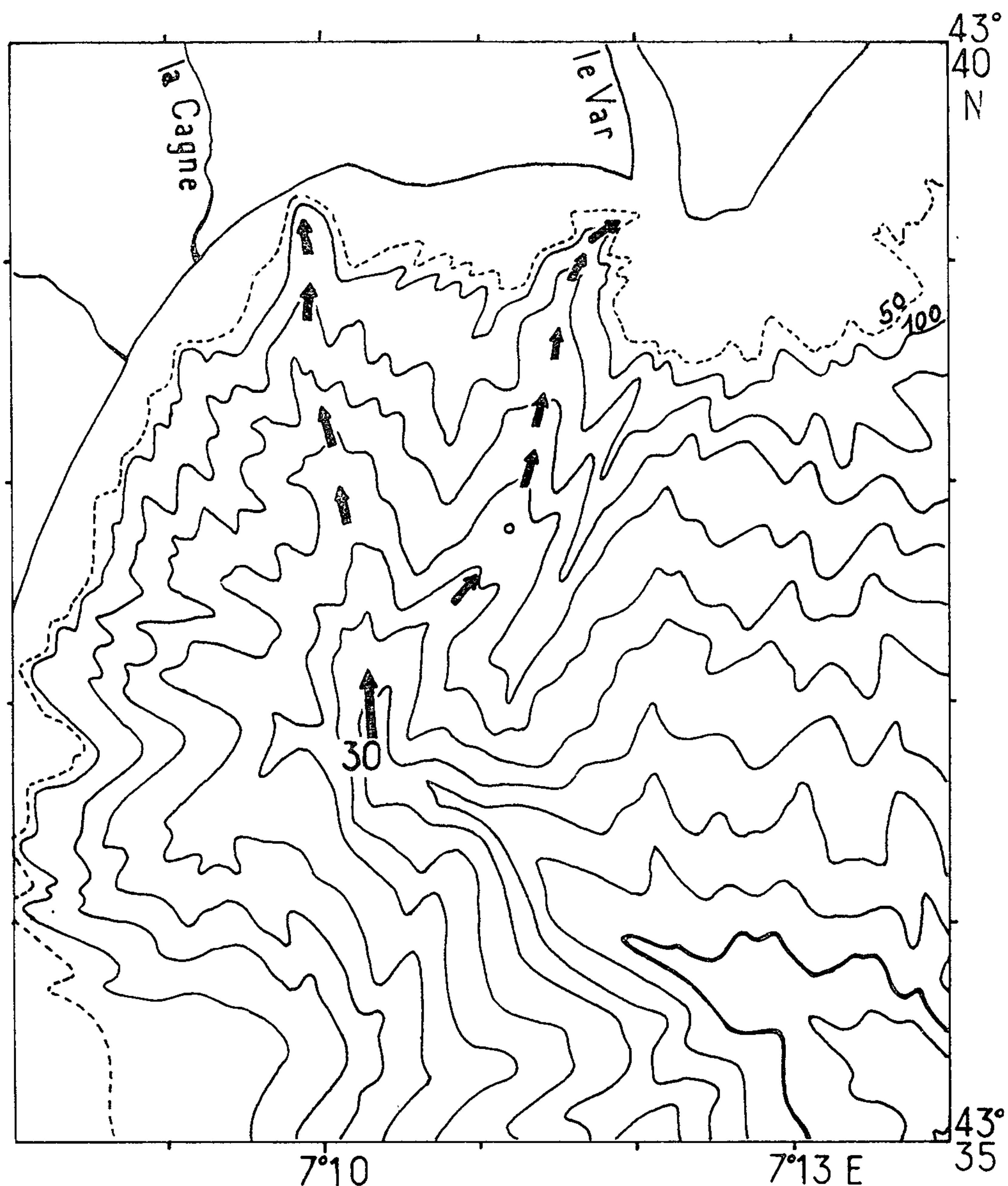
Selon J. Bourcart, le transport de ces gros éléments seraient le fait des crues particulièrement violentes mais rares du Var. Cependant, W. D. Nestéroff [2] estime que l'apport par ce fleuve est très faible et que le transport littoral des galets, sous l'action des houles obliques, se limite à une étroite bande côtière.

Parmi les prélèvements effectués en 1961, le dragage 30 (*fig*), à 700 m de profondeur, au confluent des canyons du Var et de la Cagne, m'a rapporté un millier de galets de toutes tailles, sans sable ni vase. Une dizaine de galets portaient des dépôts de goudron provenant des produits de combustion de gas-oil apportés par la mer (en flottation). Il ne fait aucun doute que le stock de galets dragués ait appartenu récemment au cordon littoral, le goudron ne pouvant se déposer sous l'eau et étant absent dans le lit aérien du Var.

En amont du confluent, les lits du Var et de la Cagne, dont la pente atteint 15 %, sont constitués de vases de couleur sombre à passées sableuses, avec des galets et graviers épars, plus nombreux cependant dans le lit du Var.

Après enquête, on ne peut attribuer les causes actuelles de ce glissement en masse des galets du cordon littoral ni à une crue du Var ni aux travaux d'aménagement du port de Cros de Cagnes. Il semble bien, dans ce cas particulier, que le mécanisme générateur soit l'action des fortes tempêtes qui redresse le front du cordon de galets et peut provoquer son écroulement dans les têtes de canyons. La carte publiée ici montre en effet que les canyons du Var et de la Cagne débutent au pied même de la plage, avec une pente initiale dépassant 50 %.

Ce glissement en masse des galets provoquerait sur son passage une érosion intense des sables vaseux déposés dans le lit sous-marin par les eaux du Var, créant ainsi des courants de turbidité au sens strict, qui, après décharge des galets à la base du delta, peuvent progresser jusqu'à la plaine abyssale.



Carte bathymétrique de la baie des Anges (Alpes-Maritimes), d'après la carte de J. Bourcart (Musée Océanographique de Monaco, 1958) avec les positions des dragages (flèches). Équidistance des courbes : 100 m.

Les canyons du Var et de la Cagne jouent certainement un rôle identique dans ce mécanisme proposé, leur tête étant alimentée par les mêmes éléments fluviatiles.

En dessous de 700 m, et par suite du coude très prononcé du canyon, le dépôt de galets ne peut être rapporté avec la même certitude au processus envisagé. Il pourrait s'agir, dans ce cas, de dépôts plus anciens, contemporains du dernier creusement.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) J. BOURCART, G. BOILLOT, J. Y. COUSTEAU, M. GENNESSEAUX, E. KLIMEK et C. LALOU, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 117; J. BOURCART, M. GENNESSEAUX et E. KLIMEK, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3761; J. BOURCART, M. GENNESSEAUX, E. KLIMEK et Y. LE CALVEZ, *Ibid.*, 251, 1960, p. 1443.

(2) W. D. NESTÉROFF, *Thèse*, Paris, 1958.

(*Laboratoire de Géographie physique, Sorbonne, Paris* et *Station Océanographique de Villefranche-sur-Mer, Alpes-Maritimes.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Lumière solaire diffusée par l'atmosphère, mesurée à bord d'une fusée* Véronique; *distribution verticale des aérosols.* Note (*) de MM. **Fritz Rossler** et **Etienne Vassy**, présentée par M. Jean Coulomb.

On a pris de sérieuses précautions pour éviter la lumière parasite et l'on a choisi une méthode de mesure du courant photoélectrique susceptible de donner une précision acceptable malgré la décroissance exponentielle de la densité de l'air. La distribution verticale des aérosols, après une décroissance dans la troposphère et un minimum à la tropopause, présente un maximum dans la stratosphère.

Des mesures de l'intensité de la lumière solaire diffusée par l'atmosphère ont déjà été effectuées aux États-Unis ([1]), ([2]). Mais devant les résultats contradictoires obtenus, nous avons jugé utile de les reprendre.

Afin d'éviter la diffusion parasite très nuisible à haute altitude, nous avons supprimé toute optique et défini le faisceau utile par un tube noirci muni d'une série de diaphragmes convenablement disposés. Le cône ainsi défini possède un angle au sommet de 7°. Le récepteur d'énergie était un multiplicateur d'électrons R. C. A. 931 A, muni d'un filtre placé au contact de la photocathode. On a utilisé des verres de Schott; pour le filtre bleu : BG 12, 1 mm; GG 13, 2 mm et KG 1, 2 mm; pour le filtre jaune : GG 14, 2 mm et BG 21, 2 mm. L'intensité de la lumière diffusée étant proportionnelle à la densité de l'air, il importait d'avoir une bonne précision pour un grand intervalle d'altitudes sans toutefois nécessiter une commutation mécanique. C'est pourquoi nous avons contrôlé la tension des dynodes, dont dépend la sensibilité du multiplicateur, par une pentode 954, le courant photoélectrique du dernier étage multiplicateur aboutissant à la grille de la pentode. De cette manière le courant photoélectrique sortant du multiplicateur est maintenu constant; on mesure alors la tension sur les dynodes ([3]).

Par l'intermédiaire d'une résistance convenable, cette tension était reliée à la télémesure. Deux appareils, l'un avec filtre jaune, l'autre avec filtre bleu étaient montés dans le cône de la fusée *Véronique*. Ils étaient diamétralement opposés, les axes des photomètres faisant un angle de 10° avec l'axe de l'engin.

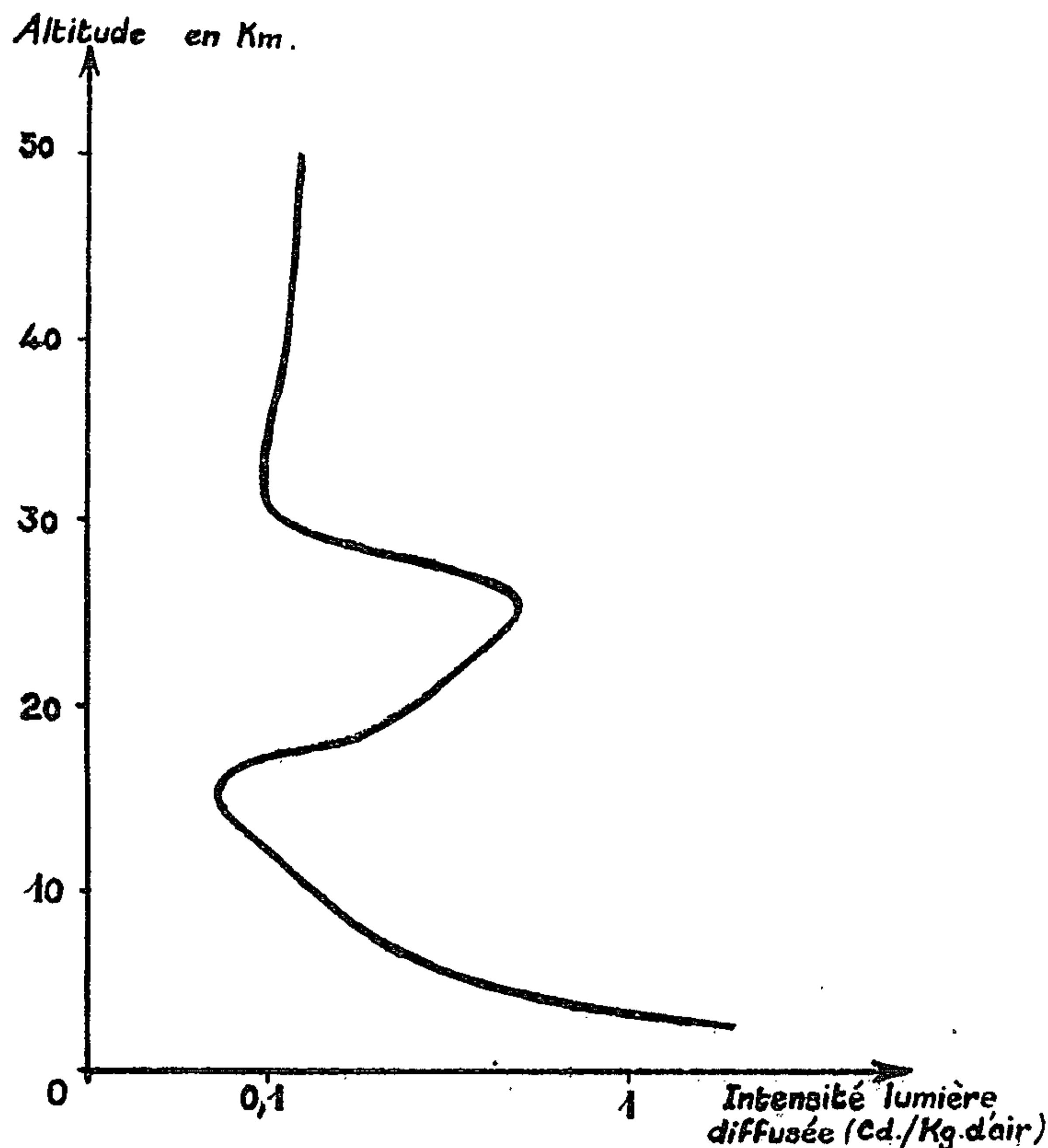
La fusée V 27 a été tirée à Hammaguir le 11 février 1961 à 10 h 41 m T.U. Sa position en fonction du temps a été obtenue à l'aide de radars et d'un répondeur placé à bord. Grâce à trois magnétomètres disposés orthogonalement et donnant l'orientation de l'engin sur sa trajectoire ([4]) on a corrigé les résultats de l'effet de cette orientation et, par suite, de la direction des photomètres. De plus, à cause de la rotation de l'engin autour de son axe, on a une mesure de la lumière diffusée en avant, différente de la

lumière diffusée en arrière, par suite de la forme de l'indicatrice de diffusion des aérosols.

Ceci a permis de déduire une courbe moyenne donnant l'intensité de la lumière diffusée au zénith depuis le sol jusqu'à 80 km, mais à cause de la télémesure nous ne sommes absolument certains de nos résultats que jusque vers 50 km.

La courbe décroît constamment quand l'altitude augmente, même au-dessus de 40 km, contrairement aux mesures de Miley et autres [1].

En prenant la dérivée de cette courbe, nous avons obtenu l'intensité de la lumière diffusée par unité de volume. Puis, en divisant les résultats par la densité de l'air, nous avons trouvé l'intensité de la lumière diffusée par unité de masse (en candela par kilogramme d'air).



Cette courbe, dont on trouve la reproduction ci-contre, présente un excès important sur la valeur constante en fonction de l'altitude que donnerait la loi de diffusion moléculaire (Rayleigh). Il est dû à la présence d'aérosols dont l'allure de la courbe donne une idée de la distribution. On constate un minimum exactement à l'altitude de la tropopause déterminée par le radiosondage du jour.

Il se présente un maximum important pour l'altitude de 25 km et il y a lieu de se demander s'il ne s'agit pas des particules dont de récents prélèvements en ballon ont montré l'accroissement avec l'altitude [5], [6].

Nous nous proposons, lors de prochaines expériences, d'étendre nos résultats vers des altitudes plus élevées.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) H. A. MILEY, E. H. CULLINGTON et J. F. BEDINGER, *Trans. Amer Geophys. Union.*, 36, 1953, p. 680.

(2) O. E. BERG, *J. Geophys. Res.*, 60, 1955, p. 271.

(3) F. ROSSLER et K. VOLLRATH, *Z. Angew. Physik.* (sous presse).

(4) G. ISRAEL, M. KIVELIOVITCH et A. VASSY, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2317.

(5) C. E. JUNGE, C. W. CHAGNON et J. E. MANSON, *J. Meteo.*, 18, 1961, p. 81.

(6) L. MACHTA et R. L. LIST., *J. Geophys. Res.*, 64, 1959, p. 1267.

(*Institut Franco-Allemand de Recherches de Saint-Louis, Haut-Rhin, Laboratoire de Physique de l'Atmosphère, Faculté des Sciences, Paris.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Température de la mésosphère obtenue au moyen de fusées; relation avec l'ozone.* Note de M. **Guy Israël** et Mme **Arlette Vassy**, présentée par M. Henri Moureu.

Un profil de température a été calculé d'après les mesures (entre 30 et 90 km) de la pression atmosphérique effectuées au moyen d'une fusée *Véronique*. En le comparant aux valeurs standard ARDC, nous trouvons, entre 50 et 80 km, un réchauffement notable qu'on rapproche de l'augmentation de la concentration de l'ozone que nous avons observée à la même époque sur le lieu du tir.

Pour l'étude de la haute atmosphère, entre 30 et 100 km, on peut déterminer indépendamment les paramètres pression, température et densité grâce à des méthodes directes ou indirectes. Cependant à ces altitudes le poids moléculaire moyen demeure inchangé et ces trois paramètres sont liés par la loi des gaz parfaits et par l'équation de l'hydrostatique. On peut donc déterminer deux de ces paramètres lorsque le troisième a été mesuré.

Si c'est la pression P qui a été mesurée, on pourra représenter son logarithme en fonction de l'altitude z et déduire la température T à partir de la pente de la courbe. On a en effet

$$T = -\frac{Mg}{R}\frac{dz}{d(\operatorname{Log} P)},$$

où M est le poids moléculaire moyen; g, l'accélération de la pesanteur et R la constante des gaz parfaits.

C'est cette méthode que nous avons appliquée à nos résultats concernant la pression [1], obtenus lors du tir de la fusée *Véronique* V 27 du 11 février 1961 à Hammaguir (31°N). Pour faire abstraction des variations de g, nous avons tracé Log P en fonction de la hauteur géopotentielle h, calculée pour la latitude du lieu de tir.

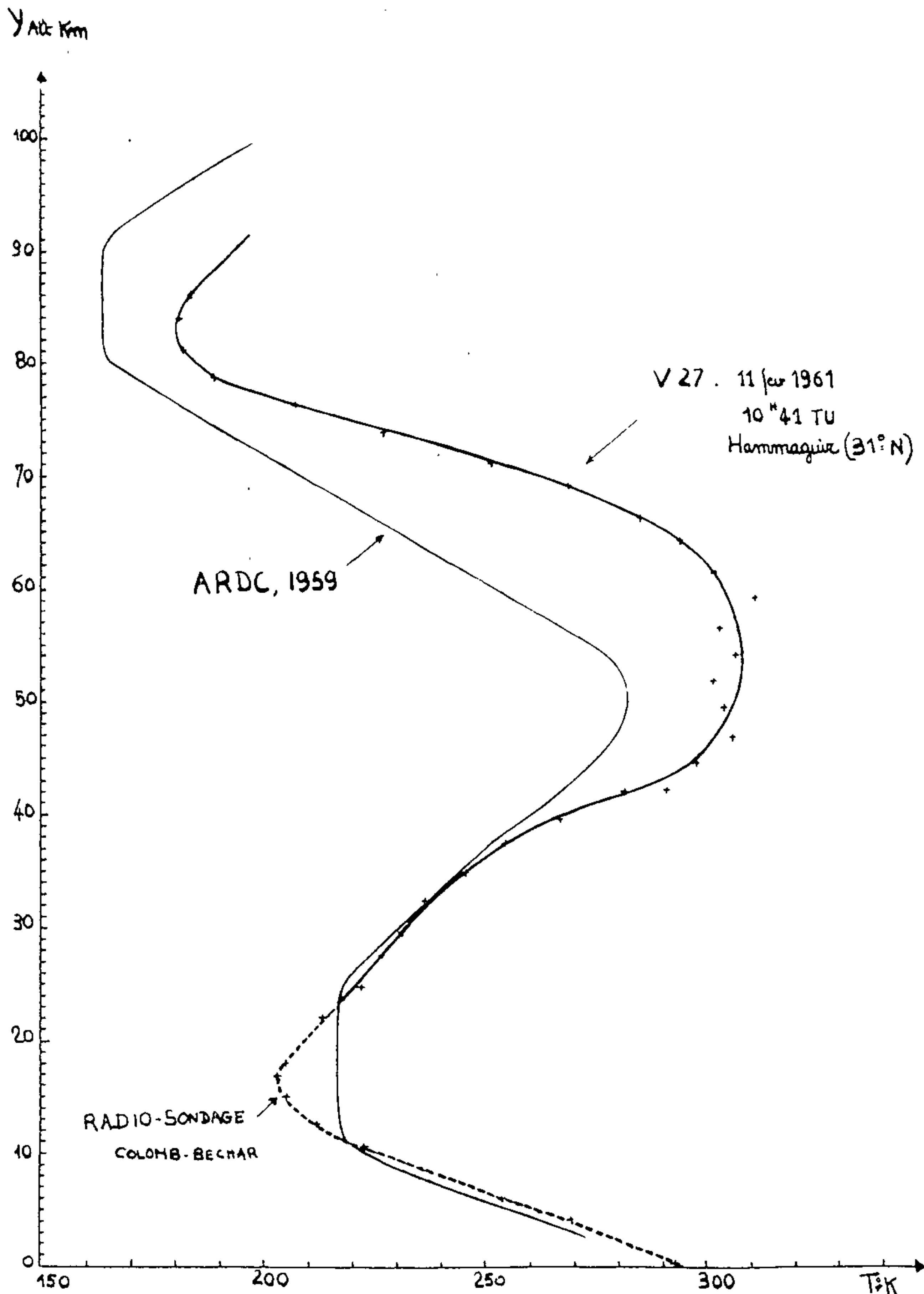
En ce qui concerne le choix des tranches d'altitude, le calcul d'erreur a montré qu'on n'a pas avantage à choisir des épaisseurs trop petites. C'est pourquoi nous avons préféré utiliser des tranches successives ($h_i = h_{i-1} + 10$ km) mais se recouvrant tous les 2,5 km. A chaque mesure, on a attribué au milieu de la tranche la valeur de T trouvée. On a ainsi obtenu des points tous les 2,5 km qui sont peu dispersés, et qui se raccordent très bien à la courbe relevée par radiosondage. Les valeurs trouvées sont représentées sur la figure, ainsi que celles de l'atmosphère standard ARDC 1959. On y relève un écart très net à partir de 50 km et jusqu'à 70 km, la température étant plus élevée dans notre expérience.

Notons qu'à partir des premières mesures faites à White Sands, W. W. Kellog [2] avait proposé un modèle de variations de la température avec la latitude et la saison : à 30° de latitude, il indiquait un net réchauffement de l'atmosphère en hiver entre 50 et 70 km. On sait maintenant que ces réchauffements de la haute atmosphère s'observent dans les deux

premiers mois de l'année, mais ils présentent une corrélation encore mal expliquée avec l'ozone atmosphérique ([3]).

Des mesures de l'épaisseur totale d'ozone ont été faites à la même époque à Hammaguir avec un appareil à filtres ([4]); elles ont donné les valeurs suivantes :

Date (févr. 1961)	6.	7.	8.	10.	14.	15.
e (cm)	0,226	0,249	0,344	0,343	0,326	0,381



Profil de température déduit de la mesure de la pression atmosphérique (*Véronique* 27).

On voit qu'à partir du 8 février, les épaisseurs réduites ont pris brusquement des valeurs élevées, supérieures à la valeur moyenne pour cette époque et cette latitude.

Nous n'avons malheureusement pas de sondages d'ozone à Colomb-Béchar en 1961, mais ceux de 1959 et de 1960 pour la même période de

l'année ont montré que la courbe présente souvent deux maximums de concentration, le second étant situé au-dessus de 25 km; on a même observé le second maximum au-dessus de 34 km. Il existe encore au-dessus du plafond d'éclatement du ballon des épaisseurs notables, par exemple 3,0 mm au-dessus de 25 km; on peut donc supposer qu'il y avait le 11 février une concentration non négligeable d'ozone vers 40 km.

La présence d'ozone est un facteur de réchauffement de la haute atmosphère par l'énergie ultraviolette absorbée. Toutefois il ne faut pas oublier que l'effet de l'ozone est en quelque sorte modérateur puisque, si la température s'élève, la concentration d'ozone doit diminuer.

Donc si l'origine de l'ozone est purement photochimique, il est impossible d'observer en même temps une augmentation de sa concentration et une élévation de température. On est donc conduit à envisager une origine autre que l'ultraviolet solaire pour l'ozone des hautes couches, et c'est ce que montre également la présence d'un maximum hivernal aux hautes latitudes que l'un de nous a déjà signalé ([5]).

(1) G. ISRAËL, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 711.
(2) W. W. KELLOG, *Phys. Med. of the Up. Atm.*, 1952, p. 54.
(3) H. DUTSCH, *Symposium sur l'ozone*, Arosa, 1961.
(4) I. RASOOL et A. VASSY, *J. Mec. Phys. Atm.*, 1959, p. 109.
(5) A. VASSY, *Ann. Géophys.*, 17, 1961, p. 403.

(*Laboratoire de Physique de l'Atmosphère de la Faculté des Sciences de Paris,* 1, *quai Branly.*)

PHYSIQUE DU SOL. — *Le potentiel efficace de l'eau dans le sol en régime de desséchement.* Note (*) de M. **Marc Hallaire**, présentée par M. Charles Maurain.

Dans un sol soumis au desséchement, le potentiel responsable de la circulation de l'eau dépend non seulement de l'humidité H mais aussi de la vitesse de desséchement dH/dt.

Dans deux Notes antérieures [1] et [2] nous faisions état de résultats absolument anormaux sur la circulation de l'eau dans le sol : Soumettant à l'évaporation des colonnes de sol qui présentaient initialement un gradient d'humidité H négatif (H, humidité pour 100 de terre sèche) à quelques centimètres de profondeur, nous observions une circulation à contre-gradient, des couches profondes relativement sèches vers la couche humide superficielle. Ainsi devait-on admettre que l'évaporation et le mouvement d'ensemble alors imprimé au réseau liquide imposent à l'eau un potentiel efficace autre que le potentiel matriciel $\psi(H)$, déterminé en fonction de l'humidité H dans les conditions d'équilibre.

De même, examinant comment se répartissent en fonction de la profondeur Z les pertes en eau du sol dues à l'évaporation, nous mettions en évidence la loi exponentielle

$$\frac{dH}{dt} = \left(\frac{dH}{dt}\right)_0 \exp(-aZ), \tag{1}$$

t désignant le temps et a un coefficient qui ne dépend pas de l'humidité, mais présente un accroissement brusque quand dH/dt excède un certain seuil.

Compté en valeur absolue et multiplié par $\sigma/10$ (σ étant la densité apparente du sol), l'abaissement d'humidité par jour dH/dt représente la quantité d'eau perdue par le sol, en millimètres par jour et par tranche de 1 cm d'épaisseur. Ainsi le débit q à un niveau Z est-il donné par

$$q = \int_Z^{\infty} \frac{\sigma}{10} \frac{dH}{dt} dZ \quad (\text{mm.jour}^{-1}). \tag{2}$$

Or, on constate que les modifications du gradient d'humidité dH/dZ n'ont pas d'effet sensible sur la loi de desséchement (1). C'est dire que le débit q donné par l'équation (2) ne dépend pas lui non plus de dH/dZ et qu'en définitive le potentiel de l'eau semble relativement indépendant de l'humidité H. Par contre la circulation ayant lieu dans le sens des dH/dt croissants, le potentiel de l'eau apparaît étroitement lié à dH/dt.

On se propose, dans la présente Note, d'établir par le raisonnement l'expression du potentiel efficace et d'expliquer les anomalies constatées.

Envisageons le réseau liquide qui enserre les particules solides d'un sol non saturé et assure le transport de l'eau jusqu'à la surface selon une direction Z'Z normale à cette surface évaporante. On imagine facilement qu'un ensemble de films liquides qui présentent entre eux une bonne continuité et dont l'orientation s'écarte peu de Z'Z, constituent des itinéraires préférentiels (I) responsables du débit macroscopique q_I. On supposera en outre que les mailles délimitées par (I) ne jouent que le rôle de sources dans l'écoulement général. Cela signifie que les canaux secondaires (i) situés dans ces mailles assurent, selon des directions $x'x$ quelconques mais du centre vers la périphérie, des débits q_i qui alimentent (I) en provoquant le dessèchement des mailles.

Ce schéma conduit à expliciter le potentiel efficace de l'eau en (I). En effet, si l'équation de diffusion appliquée aux itinéraires (i) s'écrit

$$(3) \qquad q_i = \lambda_i \left(\frac{\Delta\psi}{\Delta x}\right)_i,$$

on peut substituer à q_i un terme proportionnel à la vitesse de dessèchement du sol, soit B (dH/dt) (B étant une constante). En outre, le gradient de potentiel $(\Delta\psi/\Delta x)_i$ peut se mettre sous la forme $[\psi_I - \psi(H)]/L$, ψ_I étant le potentiel de l'eau à l'extérieur de la maille dans les itinéraires principaux (I); $\psi(H)$ le potentiel tel qu'il est donné en fonction de l'humidité H et qu'on suppose applicable au cœur de la maille; L enfin représentant une longueur moyenne de parcours dans les itinéraires (i).

Portées dans l'équation (3) ces expressions du débit et du gradient de potentiel donnent une formule d'où l'on tire

$$(4) \qquad \psi_I = \psi(H) + \frac{BL}{\lambda_i}\frac{dH}{dt}.$$

Ainsi, dans les parcours (I) qui assurent le débit observé macroscopiquement, le potentiel efficace de l'eau ψ_I dépendrait non seulement de l'humidité moyenne du sol H à la profondeur considérée mais aussi de la vitesse de dessèchement dH/dt.

Il est alors aisé d'expliquer les résultats relatés plus haut. Il résulte tout d'abord de l'équation (4) que le gradient du potentiel efficace ψ_I peut être de signe opposé à celui du potentiel ψ (H), ce qui explique la circulation de l'eau à contre-gradient d'humidité.

On peut également retrouver par le calcul la loi de variation exponentielle de dH/dt en fonction de la profondeur [équation (1)]. En effet, si l'on porte maintenant son attention sur les parcours (I) où s'effectue selon la direction Z'Z la circulation générale de l'eau, le gradient de potentiel s'écrit

$$(5) \qquad \frac{d\psi_I}{dZ} = \frac{d\psi(H)}{dZ} + \frac{BL}{\lambda_i}\frac{d}{dZ}\left(\frac{dH}{dt}\right).$$

Si le gradient de $\psi(H)$ est négligeable, le débit q_1 devient

$$q_1 = \frac{\lambda_I}{\lambda_i} BL \frac{d}{dZ}\left(\frac{dH}{dt}\right). \tag{6}$$

Or q_1 représente, comme le terme q figurant en (2), le débit macroscopique. Les équations (2) et (6) conduisent alors, après dérivation par rapport à Z, à

$$\frac{\sigma}{10}\frac{dH}{dt} = \frac{\lambda_I}{\lambda_i} BL \frac{d^2}{dZ^2}\left(\frac{dH}{dt}\right). \tag{7}$$

Cette équation admet bien comme solution unique (compte tenu des conditions aux limites) la loi de variation exponentielle (1) trouvée expérimentalement. Quant au coefficient a de l'équation (1) il est alors donné par

$$a^2 = \frac{\lambda_i}{\lambda_I}\frac{\sigma}{10\, BL}. \tag{8}$$

Cette dernière égalité traduit bien le fait que a ne varie pas systématiquement avec l'humidité, puisque les variations de H affectent λ_i comme λ_I. On comprend également qu'un accroissement de dH/dt et par suite une plus grande différence de potentiel entre les canaux (i) et (I) entraînent une augmentation du rapport λ_i/λ_I. Ainsi s'explique l'augmentation du coefficient a trouvée expérimentalement quand dH/dt s'accroît. On s'étonnera seulement que a augmente brutalement et non de façon progressive.

Ainsi le schéma proposé et l'expression à laquelle il conduit du potentiel efficace de l'eau rendent bien compte de l'ensemble des phénomènes de desséchement du sol observés sous l'effet de l'évaporation.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) M. Hallaire et S. Hénin, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1720.

(2) M. Hallaire et S. Hénin, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2151.

(*Station Centrale de Bioclimatologie, Institut National de la Recherche agronomique.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Légumineuses. Développement de l'embryon chez le* Spartium junceum *L.* Note (*) de M[lle] **Marie-José Goursat**, présentée par M. René Souèges.

Le *Spartium junceum* L. se rattache au type embryonomique rencontré habituellement chez les Génistées. Il se place dans la première période de la classification embryogénique dans le deuxième groupe où il se rattache au mégarchétype VI.

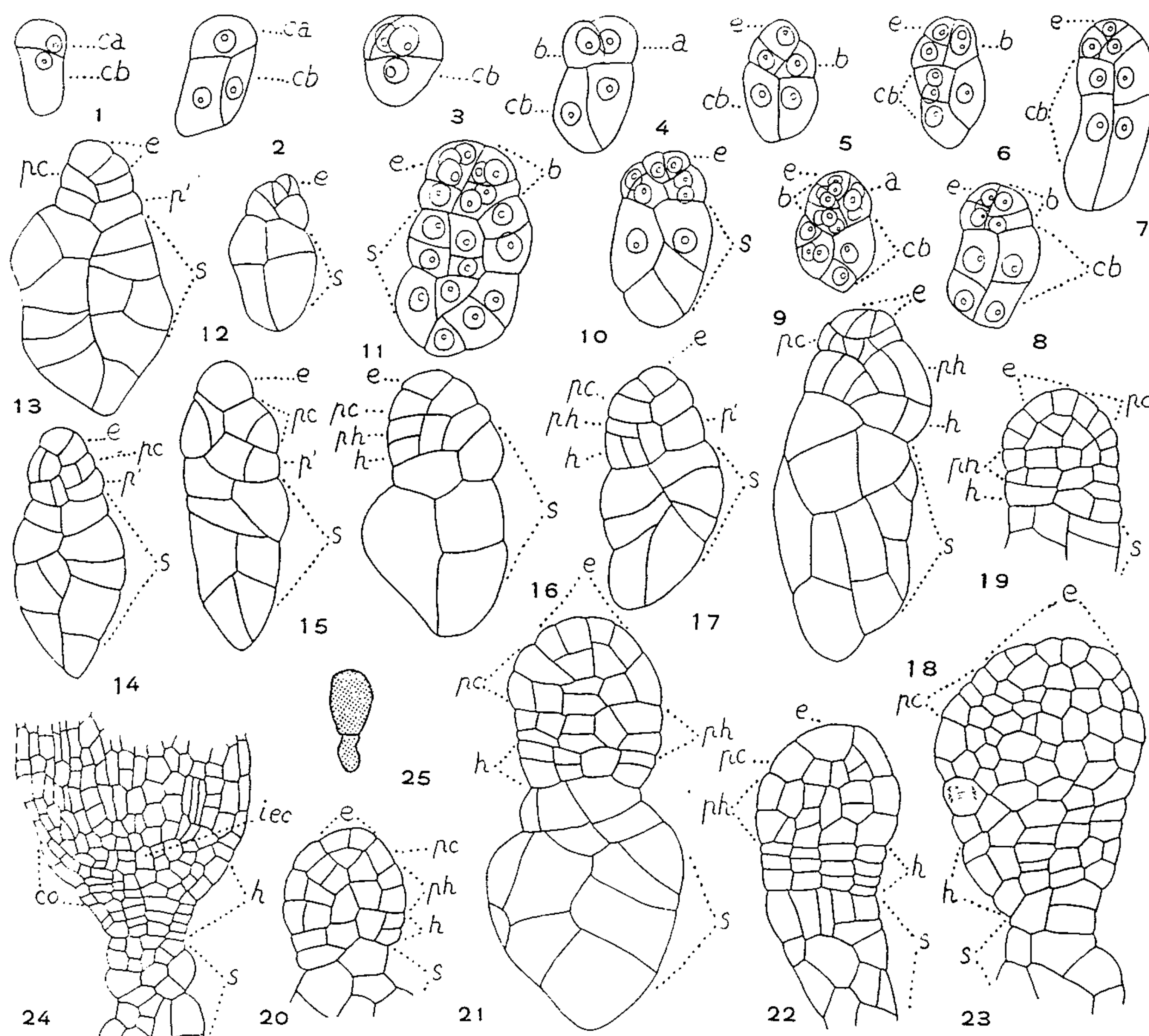
Parmi les Génistées qui ont fait l'objet d'une étude embryogénique, on s'aperçoit que le *Lupinus polyphyllus* Lindl. ([1]) a un développement nettement différent de celui des autres genres étudiés jusqu'à ce jour. Il nous a donc paru nécessaire de vérifier si d'autres Génistées se comportaient de la même façon. Nous nous sommes adressée au *Spartium junceum* L., dont les tout premiers stades de l'embryogenèse ont été figurés par L. Guignard ([2]), sans qu'il en tire de conclusions quant aux destinées des blastomères. Ayant disposé d'échantillons en quantité suffisante, nous avons pu établir les lois qui président au développement de l'embryon chez cette espèce.

Dans le proembryon bicellulaire (*fig.* 1) se produit le plus souvent un cloisonnement vertical de la cellule basale *cb*. Il se forme ensuite, dans la cellule apicale *ca*, un cloisonnement oblique (*fig.* 2 et 3), qui donne lieu, à la division suivante, à la formation d'une épiphyse *e* (*fig.* 6 et 7). La tétrade appartient donc à la catégorie B_1. Ensuite, la segmentation des cellules sous épiphysaires semble se faire de telle façon que les assises cellulaires ne s'organisent pas de manière distincte dans les premiers stades. Elle semble toutefois débuter par une scission transversale de la cellule *b* (*fig.* 8, 9 et 11), d'où résulte la formation de quatre blastomères homologues des quadrants (*fig.* 8).

Tout le corps embryonnaire provient de la cellule apicale. Aux dépens des trois quadrants situés sous l'épiphyse, il se constitue une partie cotylée *sensu strico*, une partie hypocotylée et une hypophyse. Cependant, les limites entre ces étages manquent souvent de précision, étant donné l'obliquité très fréquente des parois. Toutefois, en 13, on peut voir que se sont séparées, au-dessous de l'épiphyse bicellulaire, deux assises *pc* et *p'*, et, dans les figures 16, 17, 18, 19, que, aux dépens de *p'*, commencent et arrivent à se différencier les couches *ph* et *h*, génératrices, l'une de la partie hypocotylée, l'autre d'un massif hypophysaire. L'assise hypophysaire *h* présente des cellules disposées à un moment en quatre séries longitudinales d'éléments (*fig.* 20, 21 et 22). Les assises supérieures, produites par *h*, interviennent dans la formation des initiales de l'écorce au sommet radiculaire et dans celle du primordium de la coiffe. Les assises inférieures restent nettement disposées en files verticales dans la partie qui réunit l'embryon au suspenseur *sensu stricto*. Le suspenseur *sensu stricto* provient

de la cellule *cb* du proembryon bicellulaire ; à partir des deux premiers éléments juxtaposés, il se constitue un nombre variable de macromères. D'une façon générale, la forme externe et le volume de l'embryon tout entier varient beaucoup suivant les individus (*fig.* 12 et 13).

Le développement de l'embryon chez le *Spartium junceum* L. est identique à celui qui s'observe chez l'*Ulex europaeus* L. ([3]), le *Genista tinctoria* L. ([4]) et le *Sarothamnus scoparius* Koch. ([5]). Les ressemblances avec



Spartium junceum L. — Fig. 1 à 25 : *ca*, cellule apicale; *cb*, cellule basale; *a* et *b*, cellules issues de *ca*; *e*, épiphyse; *pc*, partie cotylée proprement dite; *p'*, assise qui engendre la partie hypocotylée *ph*, et le massif hypophysaire *h*; *iec*, initiales de l'écorce; *co*, primordium de la coiffe; *s*, suspenseur. (G × 340 pour les figures 1 à 23, 205 pour la figure 24 et 35 pour la figure 25.)

l'*Ulex*, surtout en ce qui touche l'orientation des parois au niveau de *p'*, sont particulièrement frappantes. Toutes ces espèces se rattachent, dans la première période, au mégarchétype VI et au deuxième groupe embryogénique ([6]). Elles présentent les mêmes irrégularités dans le développement de la partie hypocotylée et de l'hypophyse, ainsi que des formes comparables de suspenseur. Ce mode de développement n'est cependant pas caractéristique des Génistées. Nous avons déjà indiqué l'exception constituée

par le cas du *Lupinus polyphyllus* Lindl ([1]). Or le type embryonomique auquel se rapportent la plupart des Génistées a été décrit pour la première fois dans une tribu, celle des Trifoliées, à propos de l'étude du *Trifolium minus* Rehl. ([7]), qui est considéré comme l'archétype de la famille embryogénique à laquelle appartiennent ces Génistées.

(*) Séance du 5 mars 1962.

([1]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1410.

([2]) L. Guignard, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 6, n° 12, 1881, p. 75.

([3]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 341.

([4]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 79.

([5]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 776.

([6]) R. Souèges, *La Cinématique de la vie*, Flammarion, Paris, 1954, p. 63.

([7]) R. Souèges, *Comptes rendus*, 184, 1927, p. 1018; *Bull. Soc. bot. Fr.*, 76, 1929, p. 338.

(*Laboratoire de Botanique générale de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La levée de la dormance des tubercules secondaires de Topinambour par la chaleur.* Note (*) de M. **Pawel Hanower**, présentée par M. Raoul Combes.

Les tubercules de Topinambour récoltés au cours de l'automne sont progressivement de moins en moins dormants. Cette dormance peut cependant être éliminée par la chaleur (35°), mais le débourrage des tiges ne se produit qu'à partir des tubercules fils, de dormance faible.

Dans une Note précédente (2) j'avais rapporté le fait et les circonstances de la formation des tubercules fils de Topinambour sur les tubercules mères dormants. Dans la même Note, j'avais signalé en outre, différents procédés employés pour forcer ces tubercules dormants à produire des tiges.

J'ai repris l'expérience sur le forçage, par la température de 35°, des tubercules de Topinambour dormants, sur un nombre plus grand de plantes qui, de plus, provenaient de récoltes s'échelonnant sur plusieurs mois.

L'expérience portait sur les tubercules de Topinambour « Patate Vilmorin » employés précédemment. Les récoltes ont été effectuées en plein air, à Bondy près de Paris, les 26 septembre, 24 octobre et 24 novembre de l'année 1960 et le 6 janvier 1961.

Immédiatement après chacune des récoltes, les tubercules ont été mis dans des pots avec de la terre humide et placés à la température constante de 35°.

Temps de l'apparition des tiges.

Date de la récolte.	Dates d'apparition des tiges.	Proportion des plantes ayant formé des tiges depuis la précédente observation.	Nombre de semaines écoulées depuis la récolte.
26 septembre 1960.....	2 novembre	Un tiers environ	5
	5 janvier	»	13
	13 »	»	14
24 octobre 1960........	18 novembre	»	3
	21 »	»	4
	5 décembre	»	6
24 novembre 1960.....	20 »	»	3
	23 »	Deux tiers environ	4
6 janvier 1961........	13 janvier	Trois tiers environ	1

Voici quelques-uns des faits que cette expérience a permis d'établir :

1° le temps, mis par les tubercules pour répondre au forçage par l'apparition des tiges, est très différent selon les dates des récoltes, long chez les tubercules récoltés le plus tôt, bref chez les tubercules récoltés le plus tard;

2° pour toutes les récoltes, la température de 35° a permis la formation d'un grand nombre de tiges en supprimant l'inhibition par corrélation [1], phénomène déjà signalé par P. Chouard pour d'autres plantes. Seuls n'ont formé que des tiges sporadiques les tubercules provenant de la récolte du mois de septembre;



Fig. 1. Fig. 2.



Fig. 3. Fig. 4.

Plantes élevées à la température de 35° depuis leurs récoltes respectives jusqu'au 30 janvier 1961.

Fig. 1. — Plantes du 26 septembre 1960.
Fig. 2. — Plantes du 24 octobre 1960.
Fig. 3. — Plantes du 24 novembre 1960.
Fig. 4. — Plantes du 6 janvier 1961.

3° tous les tubercules de toutes les récoltes ont donné d'abord naissance à des tubercules fils ou secondaires, sauf ceux provenant de la récolte du mois de janvier qui ont donné directement des tiges;

4° partout où il y a eu formation des tubercules fils, ce sont ces derniers qui ont donné naissance ensuite aux tiges, et non pas les tubercules mères.

Les photographies représentent, après forçage, les plantes provenant de divers prélèvements et observées le 30 janvier 1961.

. . . .

Sur les photographies qui représentent les plantes des trois premières récoltes, on distingue les tubercules fils, directement issus des tubercules mères.

Comme le montre la photographie des plantes récoltées le 6 janvier 1961, il n'y a pas formation de tubercules fils, les tiges sont issues directement des tubercules mères.

Il résulte de cette expérience que l'inhibition de la croissance a été presque totale chez les tubercules récoltés jeunes qui étaient encore loin d'avoir achevé leur formation. Ce sont ces mêmes tubercules qui ont mis le plus de temps à démarrer. Plus les tubercules étaient mûrs et plus vite, dans les conditions de l'expérience, l'inhibition s'est trouvée levée. Toutefois la température de 35° n'est pas suffisante pour lever directement la dormance des tubercules mères avant la fin de l'automne. Le débourrage des tubercules immatures n'a été possible qu'après la formation des tubercules fils qui demeurent momentanément dormants, mais qui le sont beaucoup moins que les tubercules mères dont ils sont issus.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) P. CHOUARD, *Annual Review of Plant Physiology*, 11, 1960, p. 210.

(2) P. HANOWER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2767.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les acides organiques du tubercule de Dahlia. Différences avec les tubercules de Pomme de terre et de Topinambour.* Note (*) de M. **Eugène Jolivet** et Mme **Marie Zdenka Nicol**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'acidité organique du tubercule de Dahlia est peu élevée. Elle ne constitue qu'une faible partie de l'acidité totale titrée, 10 à 30 % selon les stades du cycle annuel. L'acide malique en représente la principale fraction, environ 80 %. La teneur en acide citrique est très faible. La mise en évidence d'acide malonique dans tous les prélèvements analysés doit être notée.

Les acides organiques sont dosés dans des tubercules de dahlias, prélevés à différentes époques de l'année. Le matériel végétal est fixé dans l'éthanol bouillant, extrait par de l'éthanol puis par de l'eau additionnée de résine cationique Dowex 50 forme H^+ afin de solubiliser certains sels insolubles. La composition quantitative en acides organiques des extraits est déterminée à l'aide des techniques chromatographiques de partage sur gel de silice et d'échanges d'ions sur Dowex 1 × 10, forme formiate; les diverses fractions d'acides séparées sont identifiées par chromatographie sur papier.

Les résultats des analyses sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

Date des prélèvements.	Matière sèche en pour-cent de matière fraîche.	Acidité		Acide							
		totale.	organique.	malique.	citrique.	malonique.	succinique.	fumarique.	shikimique.	quinique.	pyrrolidone carboxylique.
10 août 1961 : Tubercules jeunes de 25 g en croissance......	11,2	94	28	24	2,0	0,6	0,6	0,2	0,6	0,4	9
8 novembre 1960 : Tubercules de 80 g à maturité..........	15,6	186	47	41	3,7	0,5	1,0	0,5	Néant	0,5	16
20 janvier 1961 : Tubercules en conservation hivernale....	12,6	188	23	18	2,8	1,1	0,4	0,1	»	0,6	17
29 avril 1961 : Tubercules à la plantation.	14,2	258	23	17	2,2	1,2	1,3	0,3	»	0,5	14
19 juillet 1961 : Tubercules âgés de 2 mois après plantation....	12,4	135	22	17	1,6	1,0	0,7	0,3	0,8	0,7	12
10 août 1961 : Tubercules âgés de 3 mois après plantation....	9,5	128	15	12	1,1	1,0	0,8	0,2	Traces	0,3	10

Les diverses acidités sont exprimées en milliéquivalents par kilogramme de matière fraîche. L'acidité totale est l'acidité titrée après élimination des cations minéraux et des acides aminés sur permutite 50 forme H^+. L'acidité organique représente la somme des divers acides organiques dosés, l'acide pyrrolidone carboxylique excepté.

1. La teneur en acides organiques de tous les prélèvements analysés est faible. Elle représente seulement, selon les stades, une proportion de l'acidité totale titrée variant de 10 à 30 %. L'acidité organique est la plus élevée dans les tubercules jeunes. Elle descend très rapidement dans les tubercules en conservation vers une valeur qui change très peu dans les tubercules âgés après plantation.

2. L'acide malique est l'acide organique principal. Ses variations sont parallèles à celles de l'acidité organique, dont il constitue, quel que soit le stade de prélèvement, environ 80 à 85 %.

3. La concentration en acide citrique est très faible pendant tout le cycle annuel du tubercule. Prokoshev et Minina ([1]) trouvent des quantités plus élevées d'acide citrique à un stade qu'ils ne précisent pas. Toutefois, il y a lieu de remarquer qu'ils le déterminent dans des tubercules séchés à l'étuve à 40-60° puis à 80-90°, l'acide étant extrait par l'éther en milieu sulfurique et dosé par colorimétrie de la pentabromacétone.

4. La mise en évidence d'acide malonique, à dose faible cependant, dans tous les échantillons, doit également être notée.

5. Les teneurs en acide succinique et en acide fumarique, peu élevées, sont voisines de celles trouvées dans les végétaux supérieurs dans les conditions normales.

6. Un autre point à signaler est que l'acide shikimique est décelé seulement dans les tubercules jeunes en croissance et dans les tubercules âgés après plantation. L'acide quinique est constant, mais sa teneur est peu élevée.

7. Nous trouvons aussi de fortes quantités d'acide pyrrolidone carboxylique. Nous savons que cet acide peut être produit à partir de la glutamine ([2]) et peut donc constituer un artéfact. C'est la raison pour laquelle nous ne l'avons pas compté dans la somme des acides organiques.

La composition quantitative en acides organiques du tubercule de dahlia est très différente de celle que nous avons décrite dans les tubercules de pomme de terre et de topinambour ([3]), ([4]). Nous savons que ces derniers tubercules s'enrichissent en acide citrique pendant leur croissance, la teneur la plus élevée en cet acide étant atteinte à la maturité (environ 80 méquiv par kilogramme de M. F. dans la Pomme de terre, 45 méquiv dans le Topinambour). Cela n'a pas lieu dans le tubercule de Dahlia où nous trouvons à la récolte des quantités très faibles d'acide citrique (environ 3 méquiv par kilogramme de M. F.). Le tubercule jeune de Dahlia contient par contre beaucoup d'acide malique alors que cet acide, dans les autres sortes de tubercules augmente nettement plus tard : pendant la conservation hivernale dans le Topinambour, après la plantation dans la Pomme de terre. De même nous constatons que l'acide malonique apparaît dans le Dahlia pendant la croissance du tubercule; nous avons vu que cet acide se forme au contraire dans la Pomme de terre

et dans le Topinambour seulement après la plantation. Il y a lieu enfin de noter que la chute de l'acide citrique est accompagnée dans le tubercule de Pomme de terre d'une formation d'acide oxalique et dans le tubercule de Topinambour d'une augmentation de l'acide fumarique. Rien de tel ne se produit dans le tubercule de Dahlia où nous n'avons pas trouvé d'acide oxalique après la plantation. Nous avons seulement décelé cet acide à la dose d'environ 3 méquiv par kilogramme de M. F. dans les tubercules à maturité. Quant aux teneurs en acide fumarique, nous avons vu qu'elles étaient peu élevées tout au long du cycle annuel.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) S. M. PROKOSHEV et A. K. MININA, *Biokhimiya*, 19, 1954, p. 104.
(2) Y. COÏC, Mmes C. LESAINT et F. LE ROUX. *Ann. Physiol. vég.*, 3, 1961, p. 33.
(3) E. JOLIVET, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3208.
(4) E. JOLIVET et Mme M. Z. NICOL. *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 721.

(Station Centrale de Physiologie végétale,
Centre National de Recherches agronomiques, Versailles.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Localisation de « métabolites antiauxines » contenus dans le filtrat de culture de* Fusarium vasinfectum. Note (*) de Mme **Simonne Jerebzoff-Quintin**, présentée par M. Henri Gaussen.

L'activité antiauxinique sur *Nectria galligena* du milieu sur lequel s'est développé *F. vasinfectum* est surtout localisée dans sa fraction « acide ». Les corps qui en sont responsables sont différents d'un jeu d'acides organiques actifs connus. La fraction « basique » présente également une certaine activité antiauxinique, mais relativement faible.

Il a été signalé antérieurement [1] que l'extrait de filaments de *F. vasinfectum* contient des substances capables de lever l'inhibition de croissance provoquée par l'acide indol-β-acétique (AIA) chez le test *N. galligena*. Par ailleurs [2], j'ai aussi montré que *F. vasinfectum* sécrète dans son milieu de culture des corps ayant une activité antiauxinique. Au cours des présentes investigations, j'ai recherché les facteurs antiauxiniques ainsi sécrétés par *F. vasinfectum*.

Dans ce but, *F. vasinfectum* était cultivé pendant 15 jours sur milieu liquide de Westergaard et Mitchell modifié. Ce milieu, filtré, puis stérilisé à 105°C pendant 30 mn, était séparé sur résines échangeuses d'anions et de cations (Dowex 1 et 50). Chacune des fractions obtenues, y compris la « non ionique », séchée sous vide à 40°C, était, d'une part introduite dans le milieu de base contenant ou non des doses croissantes d'AIA, où *N. galligena* était ensemencé, d'autre part analysée par chromatographie de partage sur papier. A ce stade de l'expérimentation les résultats sont les suivants :

1° Comme il ressort de l'examen du tableau I, seule la fraction « acide » du milieu de culture de *F. vasinfectum* possède une activité antiauxinique très importante sur *N. galligena*. Quant à la fraction « basique », cette activité est très faible en dépit de l'action propre exercée sur la croissance du test. Enfin la fraction « non ionique » se révèle incapable de lever l'inhibition de croissance due à l'AIA chez *N. galligena*.

2° L'analyse chromatographique a permis d'identifier :

— pour la fraction « acide », les acides citrique, malique, succinique, lactique déjà rencontrés chez *N. galligena* et *Rhizopus nigricans* et les acides citraconique, citramalique, gluconique et galacturonique;

— pour la fraction « basique », les acides glutamique, aspartique, γ-aminobutyrique, et pipécolique, sérine, glycocolle, thréonine, alanine, β-alanine, tyrosine, valine, leucine, proline, cystéine, ornithine, lysine, histidine, arginine.

Dans cette Note, il ne sera question que des facteurs présents dans la fraction « acide ». J'ai voulu voir, en premier lieu, si l'activité de cette

fraction était due à la présence de certains des acides organiques trouvés ci-avant, dont j'ai antérieurement établi le rôle antiauxinique [3]. Pour répondre à cette question, j'ai alors évalué la teneur de chacun des acides organiques mis en évidence. Puis les acides trouvés ont été ajoutés, à l'état pur, au milieu de base contenant ou non l'AIA, seuls ou en combinaison et dans les proportions rencontrées dans le milieu de culture de *F. vasinfectum*. *N. galligena* était ensuite ensemencé et sa croissance pondérale déterminée. Les résultats de ces expériences ont été entièrement négatifs, les doses des acides organiques seuls ou combinés étant en dessous du seuil requis pour lever l'inhibition de croissance due à l'AIA.

TABLEAUX I ET II.

Croissance pondérale de Nectria galligena *cultivé sur milieu de base* (témoin = 100), *avec AIA et certaines des fractions du milieu sur lequel s'est développé* Fusarium vasinfectum.

TABLEAU I.

AIA (mg/l).	Fractions du filtrat de culture de *F. vasinfectum*. 0.	« Acide ».	« Basique ».	« Non ionique ».
0	100	146,4	157,1	99,4
25	51,7	185,7	64,5	51,7
50	46,2	105,1	64,5	46,9

TABLEAU II.

AIA (mg/l).	Filtrat de culture de *F. vasinfectum*. 0.	Fraction « acide » éluée de Dowex 1.	Partie active de l'éluat de Dowex 1.	Fractions de la partie active de l'éluat de Dowex 1 après séparation sur célite. 1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
0	100	109	112	95	95	93	100	98	90	97	98	99	190
25	40	106	106	34	34	36	49	38	37	41	32	38	149
50	29	97	104	33	34	32	39	33	27	32	38	35	99

L'hypothèse de l'intervention des acides organiques banaux étant exclue, il fallait faire appel alors en deuxième lieu à l'existence d'autres facteurs dans la fraction « acide ». A cet effet, deux séries de fractionnements ont été entreprises. Tout d'abord, cinq fractions ont été recueillies au cours de l'élution par le $CO_3(NH_4)_2$ de la colonne Dowex 1. Les facteurs antiauxiniques étaient inclus dans les deux premières parties contenant également la totalité des acides organiques. Aussi, ai-je ensuite effectué une séparation en dix parts sur célite de ces deux fractions réunies, à l'aide de chloroforme pur, des mélanges chloroforme-butanol estérifiés par SO_4H_2 et contenant des proportions croissantes de butanol [4], et enfin de butanol pur. Chacune des nouvelles fractions obtenues était, d'une part

éprouvée sur *N. galligena*, d'autre part analysée par chromatographie de partage sur papier. Les résultats essentiels consignés dans le tableau II font principalement apparaître que :

1° la fraction n° 10, entraînée par le butanol pur, et qui ne contient plus d'acides organiques décelables par chromatographie, a une action antiauxinique comparable à celle de la fraction « acide » tout entière. De plus, on peut considérer que cette action est fortement antiauxinique si l'on se réfère aux concentrations utilisées. En effet, 0,1 à 0,2 mg/l antagonise l'action inhibitrice de 50 mg/l d'AIA;

2° les autres parties de la fraction « acide » se montrent, soit indifférentes, soit même parfois légèrement inhibitrices de la croissance du test. J'aurai l'occasion d'y revenir.

De l'ensemble de ces expérimentations concernant l'activité du milieu de culture de *F. vasinfectum* sur l'inhibition de croissance de *N. galligena* due à l'AIA, on peut conclure que :

— l'activité de ce milieu est localisée surtout dans sa fraction « acide », de façon moindre dans sa fraction « basique »;

— les facteurs actifs de la fraction « acide » sont différents d'un jeu d'acides organiques banaux trouvés dans le milieu où s'est développé *F. vasinfectum*;

— ces facteurs thermostables sont solubles dans l'eau, le butanol, le carbonate d'ammonium, et sont actifs à très faible concentration.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) S. JEREBZOFF-QUINTIN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1718.

(2) S. JEREBZOFF-QUINTIN, *Bull. Soc. fr. Phys. vég.*, 6, n° 2, 1960.

(3) S. JEREBZOFF-QUINTIN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1389.

(4) J. CARLES, travail non publié.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Importance d'équilibres nutritionnels sur la manifestation du rythme endogène de zonations chez* Alternaria tenuis *auct.* Note (*) de M. **Stephan Jerebzoff**, présentée par M. Henri Gaussen.

Chez *Alternaria tenuis*, la manifestation du rythme endogène de zonations, à l'obscurité et à 23°C, sur milieu gélosé renfermant des sels minéraux et du maltose, dépend de certains rapports de concentrations entre nitrate de potassium, phosphate monopotassique et maltose.

J'ai déjà signalé qu'à 23°C et à l'obscurité *Alternaria tenuis* ne forme pas de zonations sur extrait de pomme de terre gélosé. Mais si l'on ajoute à ce milieu naturel de l'extrait de malt ou la fraction « non ionique » de ce dernier (riche en divers sucres), ou bien encore plusieurs holosides purs, fournis séparément, des zonations apparaissent ([1]). Les sucres éprouvés étant couramment utilisés pour la culture des champignons sans pour autant que la formation de zonations ait été liée à leur emploi, on pouvait penser que la manifestation du rythme interne de zonations chez *A. tenuis* nécessitait la présence de quelque cofacteur apporté par le milieu naturel. Pour vérifier cette hypothèse, j'ai présentement étudié l'action du maltose, particulièrement actif sur la formation des zonations chez *A. tenuis* ([1]), dans des milieux simples et de composition connue.

J'ai ajouté ce sucre à des substrats contenant uniquement KNO_3, KH_2PO_4 et $MgSO_4.7\,H_2O$, gélosés à 17 g/l. Les combinaisons les plus typiques des quatre éléments fournis sont indiquées dans le tableau.

Formation des zonations chez Alternaria tenuis, *cultivé à l'obscurité et à 23°C, en fonction de la composition du milieu nutritif et des rapports entre les principaux constituants de ce dernier.*

	10⁻³ M/l.							pH du milieu		
	KNO_3.	KH_2PO_4.	Maltose H_2O.	$MgSO_4 7H_2O$.	$\frac{[Maltose]}{[KNO_3]}$.	$\frac{[Maltose]}{[KH_2PO_4]}$.	$\frac{[KNO_3]}{[KH_2PO_4]}$.	initial.	final.	Zonations.
I....	9,9	0,73	13,9	0,4	1,4	19,0	13,5	5,5	7,2-7,4	Nulles
II...	4,95	1,84	13,9	0,4	2,8	7,5	2,7	5,5	7,2-7,4	Nulles ou très faibles
III...	0,99	1,84	13,9	0,4	14,0	7,5	0,54	5,5	6,2	Nettes
IV...	4,95	1,84	2,8	0,4	0,56	1,51	2,7	5,5	7,2-7,4	»
V..	4,95	36,8	13,9	0,4	2,8	0,37	0,13	5,5	7,2-7,4	Très nettes

Après 15 jours de culture à 23°C et à l'obscurité, le champignon, dont, par ailleurs, le développement était normal dans tous les cas, a, selon les séries, présenté ou non des zonations.

Le milieu de la série I s'est montré défavorable à la naissance des zonations. Il suffit de diminuer de moitié la quantité de nitrate tout en augmentant de deux fois et demi celle de phosphate pour que le rythme se manifeste faiblement et de façon inconstante, selon les répétitions (série II). Si maintenant on ne fait varier qu'un seul constituant à la fois dans le milieu II, on voit que les zonations deviennent très apparentes. Dans ce cas il faut

diminuer de 5 fois la valeur de la source azotée (série III), ou bien de 5 fois la dose de maltose (série IV), ou encore augmenter de 20 fois la quantité de phosphate de potassium (série V).

Dans cette expérimentation, la dose de sulfate de magnésium est constante. Mais d'autres répétitions ont montré que, même entre les limites de concentrations de 10^{-3} et 10^{-2} M/l, ce composé se montre également sans action sur la formation des zonations.

Ajoutons que le pH du milieu a évolué uniformément chez les différentes séries, passant de 5,5 à 7,2 — 7,4 après 15 jours de culture, sauf pour la série III où il n'a atteint que la valeur de 6,2.

On peut déduire de ces faits que :

1° en conditions physiques externes uniformes le rythme de zonations d'*A. tenuis* peut se manifester sur un milieu synthétique gélosé, renfermant du maltose et des sels minéraux. L'hypothèse précédemment envisagée de la nécessité d'un cofacteur X, présent dans l'extrait de pomme de terre, n'est donc pas à retenir. Par ce point, le champignon se rapproche du cas récemment signalé de *Leptosphæria michotii* (2);

2° la formation des zonations chez *A. tenuis* est sous la dépendance de certains équilibres entre des éléments nutritionnels banaux;

3° si l'on établit, pour les différents cas, les rapports entre les concentrations des principaux constituants du milieu (*cf.* tableau) on peut retenir les points suivants. Les zonations sont les plus marquées lorsqu'à la fois les rapports [maltose]/[KH_2PO_4] et [KNO_3]/[KH_2PO_4] sont les plus faibles, respectivement 0,37 et 0,13. Le rythme ne se manifeste pas, au contraire, lorsque ces mêmes rapports ont tous les deux une valeur très élevée, soit respectivement de 19,0 et 13,5. Si l'on considère maintenant la relation entre le rapport [maltose]/[nitrate] et la formation des zonations, aucune règle ne paraît actuellement se dégager;

4° la présence ou non du rythme endogène chez *A. tenuis* ne peut être attribuée ici à l'établissement d'un pH donné du milieu sous l'action du métabolisme du champignon. En effet, le pH du milieu de culture subit une évolution identique dans des séries qui présentent ou non des zonations.

En résumé, on peut retenir que la manifestation du rythme endogène de zonations chez *A. tenuis*, en conditions physiques externes uniformes, est sous la dépendance des concentrations relatives de maltose, nitrate et phosphate. A ce sujet, il faut noter l'importance des rapports [source carbonée]/[phosphate] et [source azotée]/[phosphate].

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) S. JEREBZOFF, *Thèse Sciences*, Toulouse, juin 1961.

(2) S. JEREBZOFF et L. LACOSTE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1483.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Dosage polarographique de l'acide chlorogénique du Tabac : comportement polarographique des acides caféique et chlorogénique en milieu basique.* Note (*) de MM. **Jacques Chouteau** et **Jacques Loche**, présentée par M. Raoul Combes.

En milieu fortement basique (soude 2 N) les deux groupements hydroxyles de la fonction phénolique de l'acide chlorogénique s'oxydent très rapidement. Le produit d'oxydation peut être réduit polarographiquement. Le polarogramme présente deux vagues cathodiques. La première vague ($v^{1/2}$ = — 0,92) est facilement mesurable et peut être utilisée pour effectuer un dosage quantitatif de la quinone formée.

Les polarogrammes figurant dans cette étude ont été obtenus avec un polarographe Polarecord Metrohm E.261 A. Les mesures ont été effectuées dans une cellule thermostatée à 25° comportant une électrode de référence Ag/Agcl/Kcl saturé. Les potentiels cités se réfèrent à cette électrode. Le $m^{2/3}$ $t^{1/6}$ du capillaire utilisé = 2,442.

Les acides chlorogénique et caféique utilisés sont des produits FLUKA purissim. pour le premier et NBC° pour le second.

Choix d'un électrolyte de base. — Le dosage par polarographie des produits d'oxydation des polyphénols nécessite l'emploi d'un électrolyte de base permettant simultanément une oxydation rapide et l'obtention d'une vague de réduction lisible avec précision.

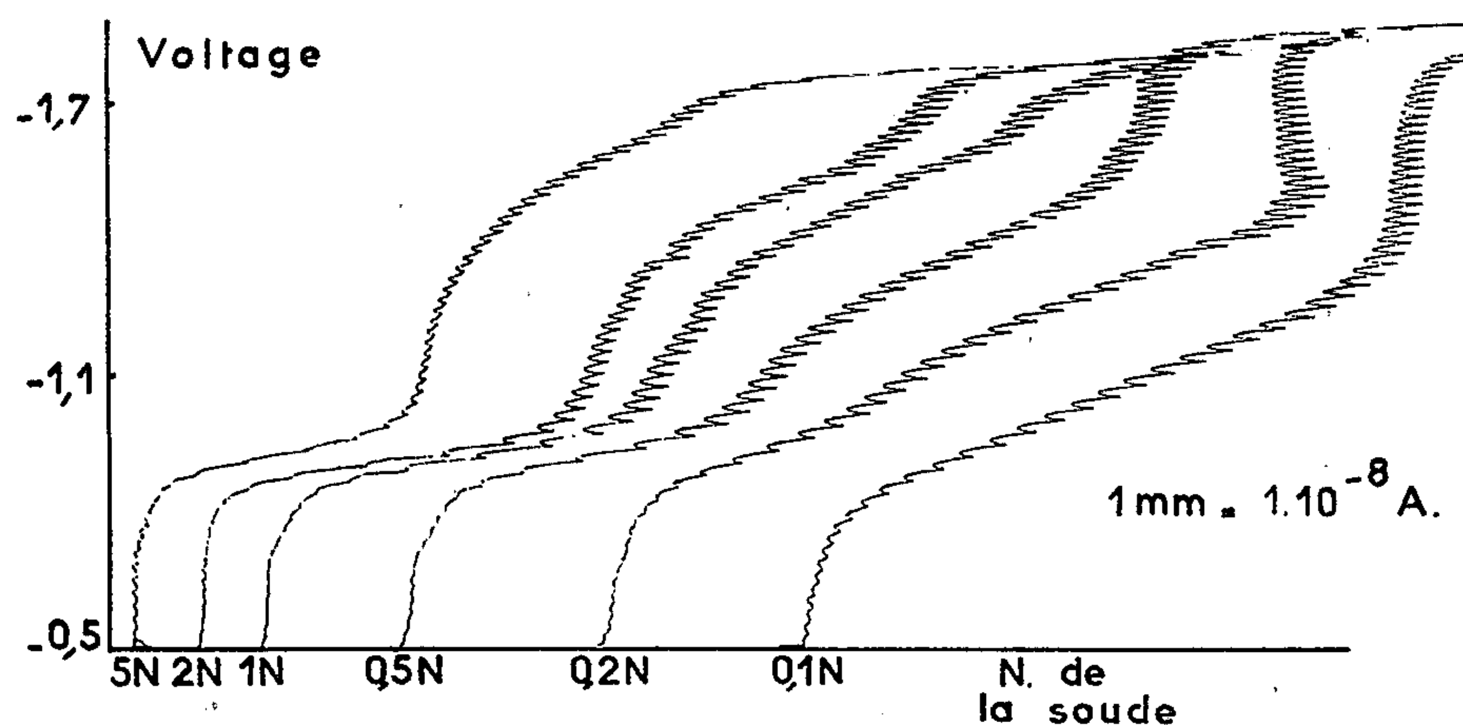


Fig. 1. — Polarogrammes des produits d'oxydation de l'acide chlorogénique dans des solutions de soude de concentration variable.

Les essais réalisés sur des solutions d'acide chlorogénique oxydées dans des solutions de soude de différentes concentrations sont résumés par la figure 1. La désoxygénation des solutions a été réalisée par barbotage d'azote pendant 15 mn.

Lorsque la concentration en NaOH croît à partir de 0,1 N, l'onde polarographique se divise en deux vagues. La première ($v^{1/2}$ = — 0,92 v) est facilement mesurable lorsque la normalité de la soude dépasse N. Elle corres-

pond au schéma général $Q + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons QH_2$. La nature de la deuxième vague n'a pas été précisée.

Pour des concentrations en soude supérieures à 2 N le courant de diffusion est sensiblement réduit. Nous avons donc adopté cette concentration 2 N pour nos essais.

Temps d'oxydation. — L'oxydation des acides chlorogénique et caféique dans la soude 2 N par simple barbotage d'air, est très rapide. Elle est complète au bout de 5 mn (*fig.* 2).

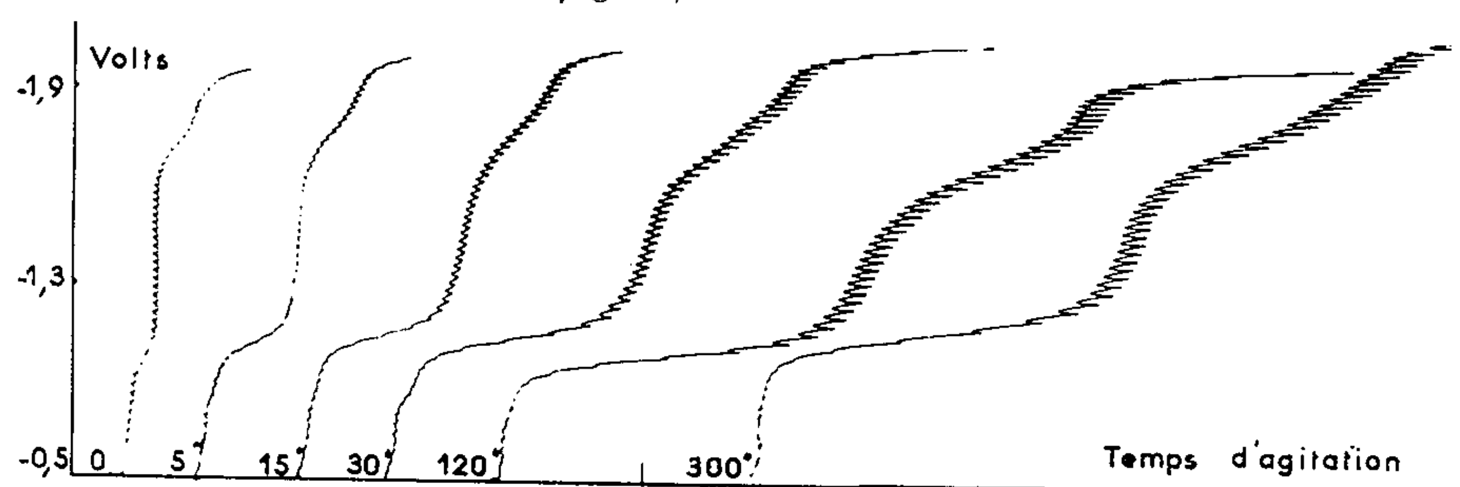


Fig. 2. — Oxydation de l'acide chlorogénique par barbotage d'air dans une solution de soude 2 N.

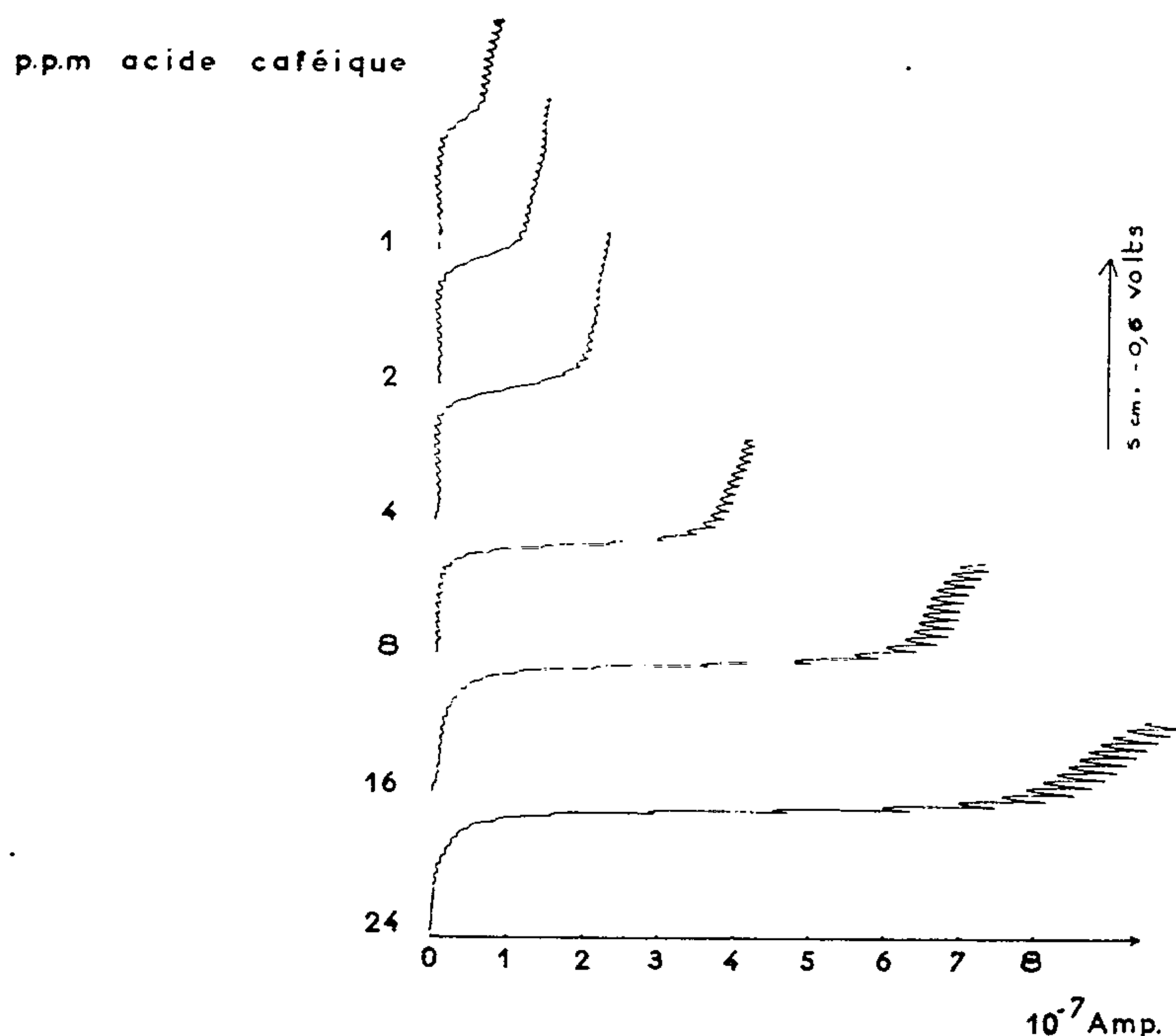


Fig. 3. — Relation entre la forme et la longueur de la première vague et la concentration en acide caféique de la solution.

La quinone obtenue n'est pas parfaitement stable dans le milieu choisi. Cependant le dosage donne des résultats constants dans les deux premières heures qui suivent l'oxydation. Il faut attendre 4 h à la température du laboratoire pour observer un taux de destruction de 6 %.

Étalonnage. — La figure 3 reproduit les ondes polarographiques obtenues pour différentes concentrations en acide caféique.

La figure 4 donne les relations existant entre la concentration en acide chlorogénique ou caféique et les courants de diffusion enregistrés.

Les courbes d'étalonnage réalisées dans les mêmes conditions avec un autre *o*-diphénol (pyrocatéchine) montrent que le courant de diffusion est dans le rapport des poids moléculaires.

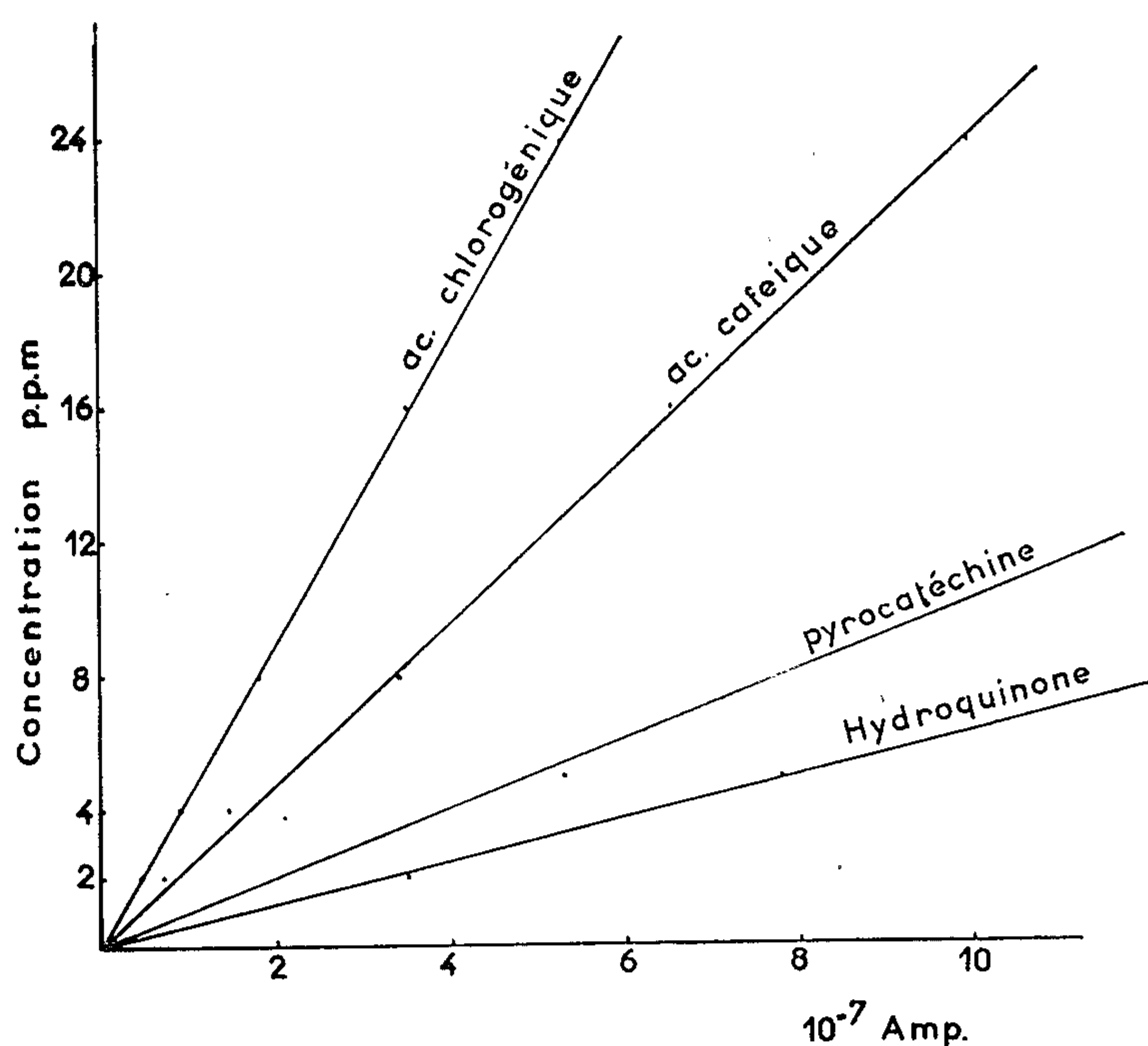


Fig. 4. — Courbes témoins obtenues pour certains diphénols.

Cette observation prouverait que le nombre d'électrons mis en jeu est le même pour ces produits et que les coefficients de diffusion sont très proches. Le coefficient est par contre sensiblement plus élevé pour les paradiphénols (hydroquinone de la figure 4).

Des recherches en cours donnent à penser que ces méthodes polarographiques pourront être utilisées pour doser rapidement les acides chlorogénique et caféique présents dans le Tabac.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(*Institut Expérimental du Tabac, Bergerac.*)

ANATOMIE COMPARÉE. — *Premières précisions sur l'organisation du télencéphale chez* Latimeria chalumnæ (*Poisson crossoptérygien cœlacanthidé*). Note (*) de MM. **Jacques Millot** et **Jean Anthony**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Le télencéphale de *Latimeria* est constitué d'un épais pallium indivis, supporté par les régions basales communes à l'ensemble des Poissons, le septum et le striatum.

Sur un ensemble de coupes histologiques transversales, sagittales et horizontales, nous avons pu reconstituer les principaux faisceaux. Le télencéphale de *Latimeria* reçoit comme afférences, au niveau de son pôle antérieur, les fibres olfactives secondaires, issues des cellules mitrales du bulbe olfactif. Notons, en passant, que ces fibres, nées dans la cavité nasale, parcourent une quinzaine de centimètres dans le tissu adipeux

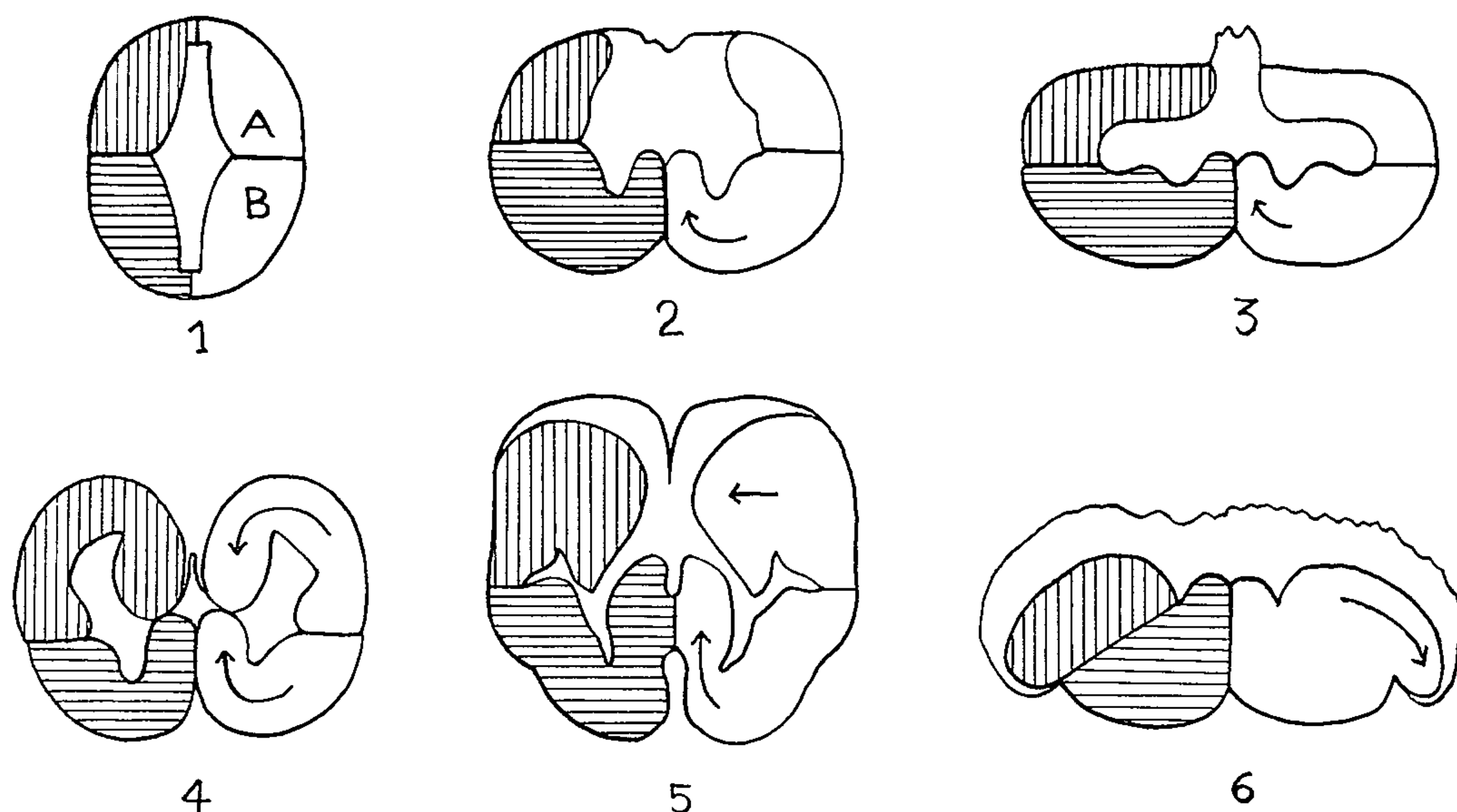


Diagramme montrant sur des coupes transversales divers types de télencéphale. 1, type embryonnaire fondamental; 2, type intermédiaire; 3, Lamproie; 4, Sélaciens et Amphibiens; 5, *Latimeria chalumnæ*; 6, Téléostéens. A part le n° 3, les schémas sont empruntés à C. U. Ariens Kappers.

de la cavité crânienne pour atteindre le lobe olfactif. Les connexions efférentes du télencéphale sont assurées par trois faisceaux descendants. Les deux premiers se dégagent du pallium. Ce sont :

a. un tractus olfactif dorsal, représentant le *tœnia thalami* ou *stria medullaris*. Il longe le contour supérieur de l'encéphale et se rend à l'habenula;

b. un tractus olfactif moyen paraissant se partager en deux pinceaux de fibres destinés, l'un à l'habenula, l'autre à l'hypothalamus.

Le troisième faisceau prend origine dans le striatum et le septum, c'est le faisceau télencéphalique basal. Certaines de ses fibres s'épanouissent dans l'hypothalamus alors que d'autres, continuant leur trajet descendant, atteignent le tegmentum du mésencéphale.

Plus qu'à ces différents tractus, observables dans l'ensemble des Poissons, l'originalité du télencéphale de *Latimeria* tient au type architectural des hémisphères. Les Téléostéens et les Ganoïdes présentent, on le sait, une *éversion* des régions palléales, accompagnée d'un étirement du toit épendymaire dans le sens transversal. Les Sélaciens et les Dipneustes, au contraire, ont un télencéphale dit *inversé*, condition qu'on retrouve ensuite, sous diverses modalités, chez tous les Vertébrés plus élevés en organisation. En s'appuyant sur des faits embryologiques, Holmgren (1922) estime que le premier type dérive du second et que les Poissons crossoptérygiens du Dévonien devaient donc posséder un télencéphale inversé. De fait *Latimeria*, seul représentant actuel du groupe des Crossoptérygiens, paraît illustrer cet état hypothétiquement primitif. Sur les coupes transversales on voit les deux hémisphères se recourber l'un vers l'autre à hauteur de leur pallium et venir pratiquement s'affronter au voisinage de l'axe de symétrie. Le même phénomène s'observe au niveau du septum. Mais alors que l'inversion septale ne peut susciter aucune réserve, l'inversion palléale de *Latimeria* mérite au contraire discussion. Notre collègue, le Docteur R. Nieuwenhuys, de l'Institut du Cerveau, à Amsterdam, venu récemment examiner nos préparations, nous faisait remarquer à ce propos la position très latérale du point d'attache du pallium au toit épendymaire, position qui indique une protrusion massive du pallium en direction de la ligne médiane. Nous pensons que cette protrusion bilatérale a entraîné l'étirement du toit, avec déplacement vers l'extérieur de son point d'attache. Quant à la part de l'inversion proprement dite, elle serait infiniment plus discrète qu'il n'apparaît au premier abord. Ainsi le type architectural primitif du télencéphale chez les Vertébrés, si tant est que *Latimeria* puisse nous le suggérer, aurait été caractérisé à notre avis, non pas par une inversion franche comme le suppose Holmgren, mais par un simple renflement médial du pallium, aussi propre à évoluer par la suite vers l'éversion que vers l'inversion.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(*Laboratoire d'Anatomie comparée du Muséum, Paris.*)

CYTOLOGIE. — *Mise en évidence, par la microscopie électronique, d'une capsule centrale chez divers Péridiniens. Considérations sur les affinités entre Dinoflagellés et Radiolaires.* Note (*) de MM. **André Hollande, Jean Cachon** et Mme **Monique Cachon-Enjumet** (1), transmise par M. Louis Fage.

On sait que l'existence d'une « capsule centrale » a été signalée chez deux espèces de Gymnosclérotidés, Péridiniens de la tribu des *Gymnodinida* Schütt. Chez *Gymnaster pentasterias* Schütt, d'après Zimmerman (2), la capsule est elliptique et d'un diamètre de beaucoup supérieur à celui du noyau; elle est limitée par une membrane ténue et ses deux hémisphères sont coiffés par les cinq branches d'un spicule, siliceux (?). Chez *Plectodinium nucleovolvatum* Biecheler (3) au contraire, la capsule est plus ou moins sphérique; sa membrane, épaisse, directement appliquée sur celle du noyau, offre selon Biecheler, une ornementation composée : 1° d'hexagones de 2 à 3 μ de diamètre circonscrivant des cercles plus petits; 2° de fines ponctuations occupant les lignes mitoyennes des hexagones et correspondant à de fins canalicules.

Tenant compte de l'identité de leurs réactions chimiques (résistance à l'acide acétique, dissolution par l'hypochlorite de soude) divers Protistologues ont homologué la membrane péricapsulaire des Gymnosclérotidés à celle des Radiolaires. Personnellement jusqu'ici nous n'avions admis cette conception qu'avec réserve, trouvant insuffisante la description du *Gymnaster* et pensant que la membrane épaisse de *Plectodinium* correspondait à une membrane nucléaire. Cependant nos recherches en microscopie électronique sur divers Péridiniens confirment tout en les précisant les interprétations de Zimmerman et de Biecheler. Notre matériel d'étude concerne *Peridinium depressum*, *Peridinium divergens*, *Plectodinium nucleovolvatum* et un *Gymnodinium*.

La membrane capsulaire de *Peridinium depressum* n'a jamais été décrite car elle ne se voit pas sur le vivant. Elle est relativement mince (2 500 Å d'épaisseur) (*pl.* I, *fig.* 1) concentrique à celle du noyau dont elle n'est distante que de 1 ou 2 μ. Après fixation cependant, elle se déforme plus ou moins et décrit ici ou là quelques festons au niveau desquels elle s'écarte davantage de la vésicule nucléaire. Son ultrastructure (présence de fibres ?) n'est guère analysable sur nos photographies. Nous observons cependant, en toute netteté, qu'elle est doublée au côté externe et peut-être au côté interne par un mince feuillet (100 Å) qui lui adhère sauf en certains points (*pl.* I, *fig.* 2). Le décollement par places de ce feuillet représente en toute vraisemblance un artefact. La membrane capsulaire porte un grand nombre de pertuis (diamètre : 2 200 Å) très rapprochés

les uns des autres et, grâce auxquels se trouve assurée la communication entre endoplasme périnucléaire et cytoplasme plus périphérique. Fait remarquable, ces pertuis (*pl.* II, *fig.* 5 et 6), comme chez les Radiolaires, sont ménagés à l'intérieur de papilles saillantes auxquelles le terme de « fusules » nous paraît très bien convenir. L'endoplasme intracapsulaire est vacuolaire et renferme quelques mitochondries allongées à structure tubulée (*pl.* I, *fig.* 1). Le noyau que nous décrirons ultérieurement, mesure de 20 à 40 μ; il est limité par une membrane nette, à double contour qui, au premier abord, semble constituée par la juxtaposition sur un seul rang de nombreux petits alvéoles (*pl.* I, *fig.* 3). Elle présente, en réalité, nous le montrerons, une infinité de petites papilles creuses qui, semble-t-il, facilitent les échanges entre nucléoplasme et endoplasme.

Chez les *Gymnodinium* (*pl.* I, *fig.* 4) que nous avons étudiés, la membrane capsulaire offre la même disposition générale et les mêmes caractéristiques que chez *Peridinium depressum*. Toutefois elle est infiniment plus ténue et son épaisseur n'excède guère 200 Å.

Chez *Plectodinium nucleovolvatum*, il est exact que la membrane capsulaire, très épaisse (de 1 à 2 μ) (*pl.* II) s'applique directement ou presque contre le noyau. Elle est traversée par de nombreux canalicules (0,3 μ de diamètre) que surmontent au côté endoplasmique de petites fusules. Ces dernières se répartissent selon des lignes mitoyennes d'hexagones qui circonscrivent les lobules nucléaires. La région corticale du noyau est, en effet constituée de nombreux lobules aplatis à leur sommet (hauteur du lobe : 2,5 μ; diamètre du lobe : 3 μ environ). Entre les lobes, la membrane nucléaire est mince (300-400 Å) et porte de petites papilles (*pl.* II, *fig.* 3) qui saillent dans le nucléoplasme et sont perforées à leur apex. Sur les lobes, la membrane est au contraire très épaisse (5 000 Å) et dépourvue de pores; elle forme à ce niveau des coussinets circulaires (*pl.* II, *fig.* 1 et 4), ou plus ou moins elliptiques par l'intermédiaire desquels le noyau prend appui contre la membrane capsulaire. Ainsi les pores de la membrane nucléaire et ceux de la membrane capsulaire se font face, ce qui, de toute évidence, favorise les échanges métaboliques entre nucléoplasme et cytoplasme.

Explication des planches.

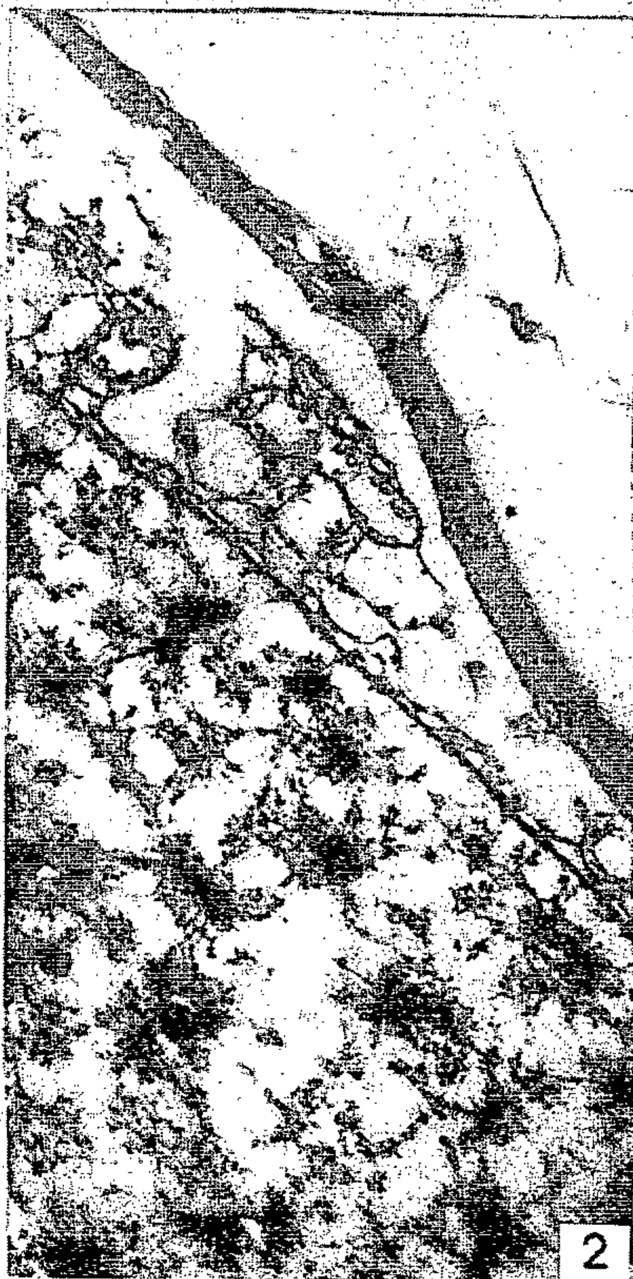
Planche I.

Fig. 1, 2 et 3. — *Peridinium depressum* Bailley. — 1. Noyau (longueur : 40 μ) avec deux nucléoles, et séparé par un espace endoplasmatique de la membrane capsulaire. La flèche indique l'existence d'un petit pseudopode nucléaire qui s'avance en direction d'une mitochondrie. — 2. Membrane nucléaire et membrane capsulaire portant une fusule. Au côté externe, un mince feuillet, décollé par places, double la membrane capsulaire (G × 7 000). — 3. Papilles de la membrane nucléaire (G × 13 000).

Fig. 4. — *Gymnodinium* sp. Membrane nucléaire et membrane capsulaire avec fusules (G × 10 000).







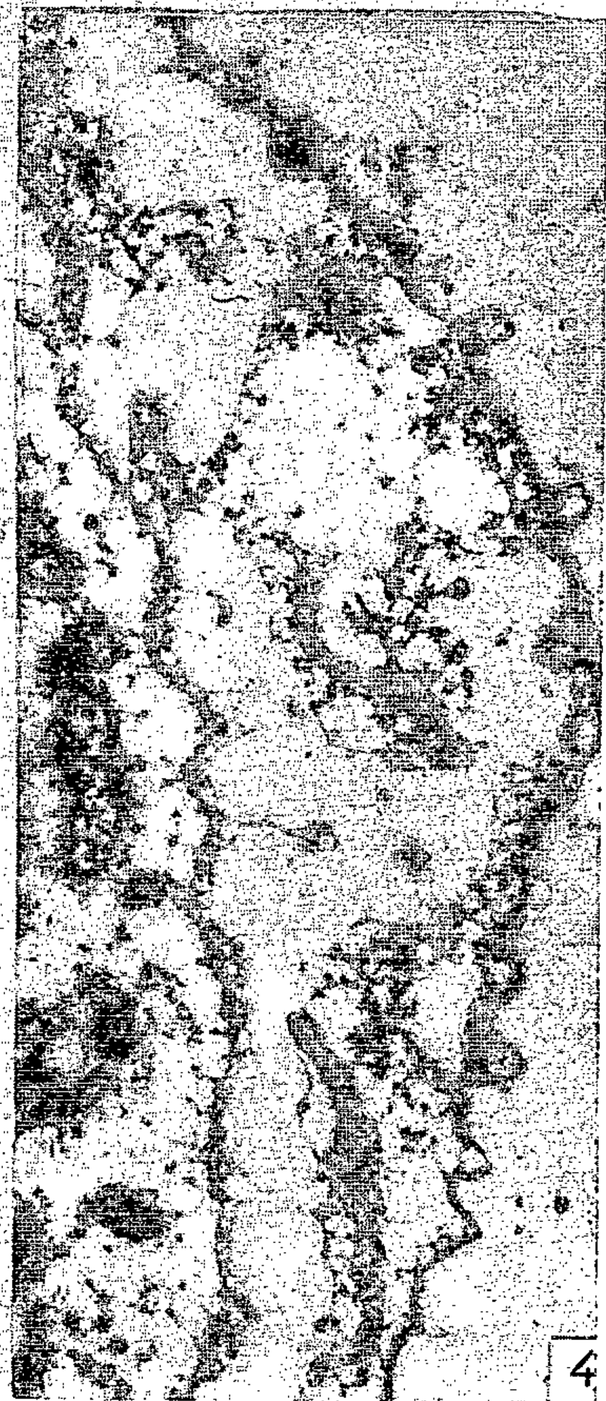
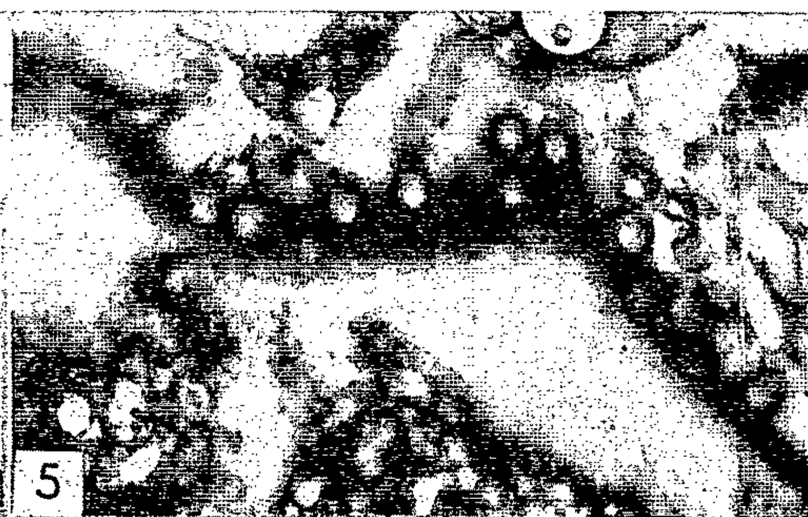
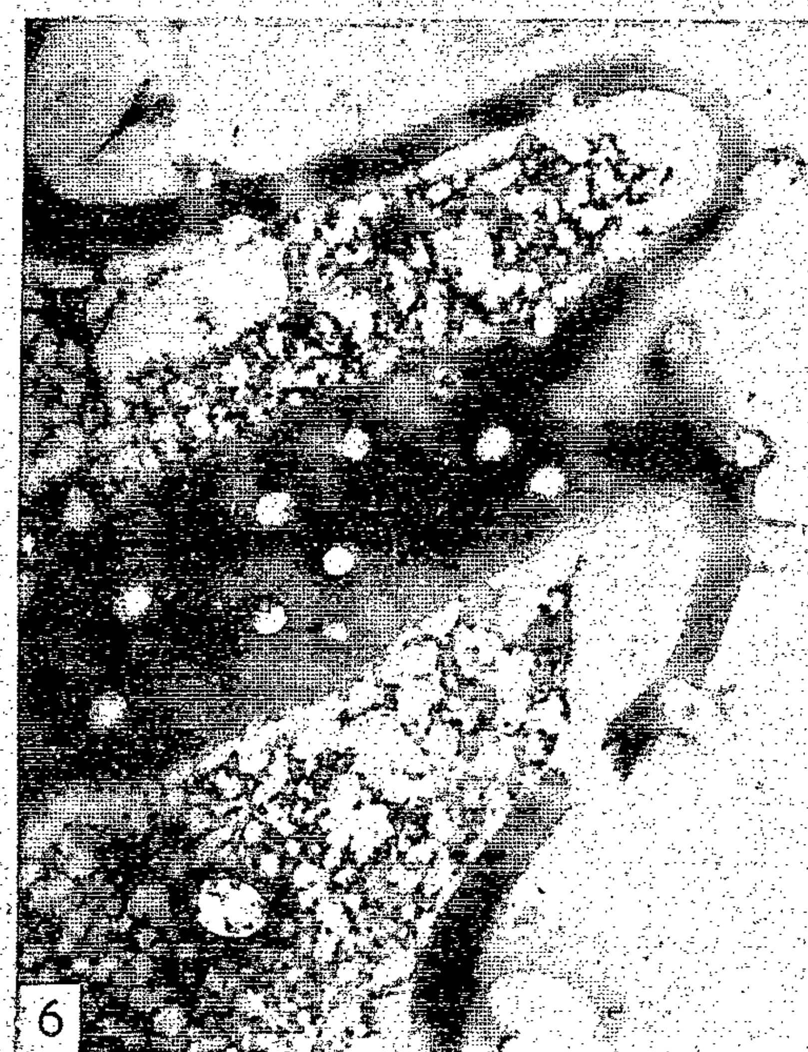


PLANCHE II.









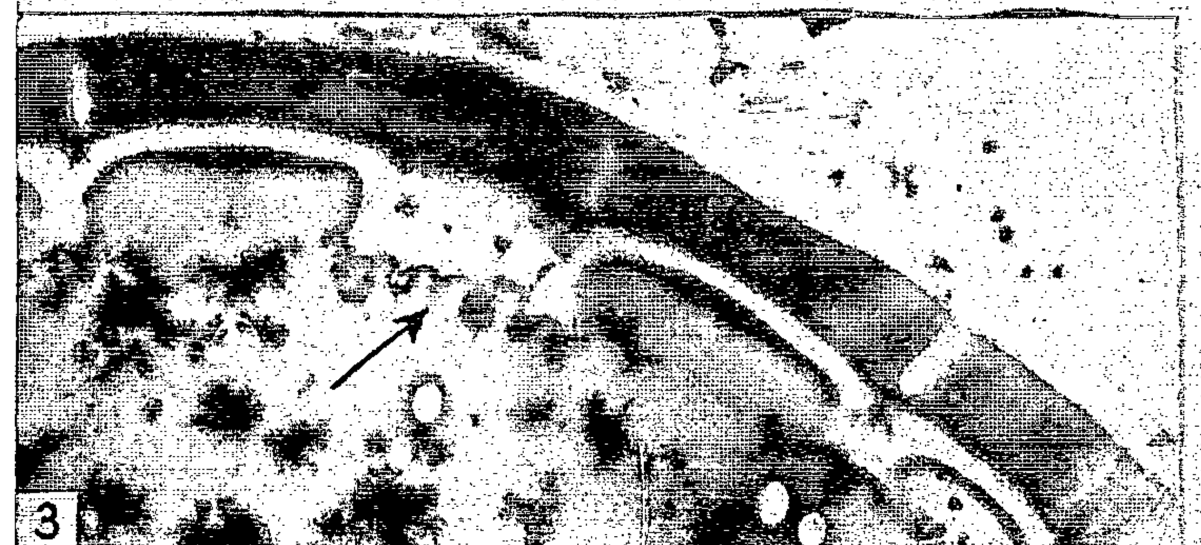




PLANCHE II.

Fig. 1, 2, 3 et 4. — *Plectodinium nucleovolvatum* Biecheler. — 1. Secteur périphérique du noyau. On notera les lobules périnucléaires aplatis, recouverts d'une membrane épaisse (*mn*), adjacente ou presque à la membrane capsulaire (*mc*). Entre les lobes nucléaires (*ln*), la membrane reste ténue (G × 18 000). — 2. Coupe tangentielle montrant les lobes nucléaires séparés (*ln*), les uns des autres par de profondes incisures au niveau desquelles la membrane nucléaire (*mn*), ténue est perforée de pertuis (*p*); les perforations (*pc*) de la membrane capsulaire font face à celles de la membrane nucléaire (G × 9 500). — 3. Région corticale du noyau montrant sous la membrane capsulaire, la membrane nucléaire qui, entre les lobes, reste ténue et porte des papilles (indiquées par la flèche) (G × 4 500). — 4. Fusules (flèche) portées par la membrane capsulaire (G × 8 000).

Fig. 5 et 6. — *Peridinium depressum*. Membrane capsulaire vue de face et en coupe, et montrant la répartition des fusules. (*fig.* 5 : × 8 000 et *fig.* 6 : × 10 000).

Il existe donc, chez divers Péridiniens, une membrane capsulaire, très analogue à celle des Radiolaires et qui, comme cette dernière porte des fusules. Le fait est d'importance car il permet de confirmer la notion, introduite par Chatton et développée par nous-mêmes (4) de relations phylétiques entre Dinoflagellés et Radiolaires.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) Avec la participation de C. Bazin, électro-technicien.

(2) ZIMMERMAN, *Z. Bot.* Bd. 23, 1930, p. 440.

(3) BIECHELER, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 404.

(4) HOLLANDE et ENJUMET, *Arch. Museum*, Paris, 7, 1960, p. 1-134.

(*Laboratoire de Biologie* et *Laboratoire de Physique théorique, Faculté des Sciences, Alger*).

ACOUSTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Paramètres physiques du chant de défense territoriale du Rouge-gorge* (Erithacus rubecula *L.*). Note (*) de M. **Jean-Claude Brémond**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'étude des paramètres physiques des chants très diversifiés constituant le signal de défense territoriale du Rouge-gorge montre une très grande variabilité temporelle des divers éléments. Par contre, il semble qu'il y ait une syntaxe assez stricte au niveau des motifs constitutifs.

L'étude expérimentale du support de l'information et la construction syntaxique dans les signaux acoustiques de défense territoriale du Rouge-gorge mâle nécessitait l'analyse statistique des divers paramètres physiques de ces signaux, ainsi que la mesure de l'amplitude de leurs variations. Dans ce but, on a utilisé une collection de 600 chants enregistrés dans la moitié nord de la France; il s'agissait d'oiseaux adultes en liberté, étudiés principalement entre mars et mai, ainsi que d'août à fin septembre. Les analyses ont été faites au sonographe, selon une méthode précédemment décrite (1). Il est rappelé qu'on a défini (1) comme éléments constitutifs de cette signalisation acoustique, la séquence, le chant, le motif et la note.

Nombre d'éléments constituant les chants. — Une séquence, selon sa durée, se compose d'un nombre très variable de chants (2 à 100). Un chant comporte 5 à 6 motifs (5, 12 en moyenne). Les motifs sont composés de 10 notes environ. 5 et 20 sont deux valeurs extrêmes rarement dépassées.

Étude temporelle des différents éléments. — *a. Des sons.* — La séquence a une durée comprise entre une fraction de minute et 1/4 d'heure. Le chant dure en moyenne 2,18 s. Sa variabilité (quotient de l'écart type par la moyenne) est très grande (470 %). Le motif a une durée moyenne de 0,38 s, mais peut parfois atteindre 1 s. Les notes ont une durée très variable comprise entre 0,01 et 0,2 s. Ce sont les notes de fréquences élevées qui sont les plus brèves, mais il y a de nombreuses exceptions à cette règle.

— *b. Des silences.* — Les silences qui séparent les chants consécutifs, représentent 60 % du temps total. Leur durée subit des fluctuations qui sont indépendantes de celles des chants. Les valeurs extrêmes sont réparties d'une manière irrégulière. Entre chaque motif il y a un silence d'environ 0,05 s, mais de durée variable pouvant atteindre 0,1 s. Les silences séparant les notes sont en général très brefs, surtout entre les notes de haute fréquence et de courte durée. Les valeurs maximales sont de l'ordre de 0,1 s.

Gammes de fréquences. — La gamme des fréquences utilisées dans les chants se situe entre 2 et 12 kHz. C'est entre 7 et 9 kHz que les sons ont

le maximum d'amplitude, celle-ci pouvant atteindre 90 dB mesurés à 1 m de l'oiseau.

PROPORTION RELATIVE DES DIFFÉRENTS TYPES DE MOTIFS. — Il est possible de répartir les motifs en deux catégories : ceux dits de basse fréquence sont contenus dans la gamme de 2-6 kHz, ceux dits de haute fréquence sont compris entre 5 et 12 kHz. La répartition relative de ces deux types de motifs montre une très nette prédominance numérique des motifs bas sur les motifs hauts (173 contre 74 dans deux séquences comprenant un total de 47 chants).

SYNTAXE DES MOTIFS. — On ne rencontre jamais un motif analogue deux fois de suite dans le même chant et rarement un même motif au cours d'une séquence de chants. Il ne semble pas que l'organisation des motifs soit livrée au hasard, l'oiseau paraît donner une diversité maximale à tous ses chants, car pour les construire il utilise toujours des motifs très différents de ceux qu'il vient d'employer. Dans la plupart des cas les motifs successifs donnent lieu à un changement de bandes de fréquences. Dans une séquence de chants comportant 241 motifs on a rencontré ce phénomène 109 fois alors qu'on n'a pu dénombrer dans ce même exemple que 85 successions de motifs situés dans la même bande de fréquences. Ce sont les motifs bas qui, le plus souvent, sont disposés consécutivement. Ce phénomène est assez rare pour les motifs hauts. Dans l'exemple précédent on a rencontré 45 fois une succession de 2 à 6 motifs bas, alors que ce nombre n'est que de 8 pour les motifs hauts.

Parmi les 74 motifs de ce type, 67 participent à une alternance de bandes de fréquences. Parmi les motifs bas, environ 50 % seulement d'entre eux entrent dans la composition de ces alternances. Ce sont donc surtout les motifs hauts qui accroissent la diversité de structure du chant. Lorsque l'oiseau change de gammes de fréquences il le fait généralement plusieurs fois de suite. Trois de ces changements consécutifs représentent le cas le plus fréquent. On a alors quatre motifs consécutifs contenus dans des gammes de fréquences différentes. S'il utilise des motifs de même fréquence, il ne le fait ordinairement qu'une seule fois. On a alors deux motifs consécutifs compris dans la même gamme de fréquences (basses dans la majorité des cas). En règle générale, le Rouge-gorge termine son chant par un motif bas. Dans les séquences groupant les 47 chants déjà cités comme exemples, ce phénomène s'observe 42 fois. En écoutant de nombreux chants dans la nature, et en des lieux divers on a pu, à plusieurs reprises, entendre un même motif de fin de chant. La trille est un motif qui se retrouve dans les chants de quelques individus. Il n'est pas exclu qu'il y ait d'autres types de motifs communs à plusieurs oiseaux. En début de chant, le Rouge-gorge utilise surtout un motif haut, mais lorsqu'il est en rivalité acoustique avec un autre individu, il tend à faire débuter tous ses chants par des motifs d'autant plus hauts semble-t-il que l'adversaire est plus proche du centre de son territoire.

Deux faits essentiels ressortent de cette analyse : la nature et la disposition temporelle des alternances suit des règles de syntaxe qu'on retrouve dans les chants de tous les individus. Pour cette construction, il semble que l'oiseau puise au hasard dans un vaste répertoire de motifs. C'est ce dernier phénomène qui donne aux chants de défense territoriale du Rouge-gorge leur apparente diversité.

(*) Séance du 5 mars 1962.

([1]) R. G. BUSNEL et J.-C. BRÉMOND, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 608.

(*Laboratoire de Physiologie acoustique, I.N.R.A., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Les déplacements de l'endoderme au cours de l'organogenèse digestive chez l'embryon de Poulet.* Note de Mme **Nicole Le Douarin**, présentée par M. Robert Courrier.

Au cours de l'organogenèse digestive, des déplacements relatifs des parties latérales et médiane de l'endoderme ont été mis en évidence. Le territoire présomptif des voies biliaires, situé initialement au même niveau transversal que celui de l'estomac, recule pour venir se placer à l'extrémité postérieure du duodénum. Le matériel de la lèvre antérieure de l'ombilic intestinal assure, en se déplaçant vers l'arrière, la fermeture de la gouttière intestinale. Si ce recul est empêché par des obstacles, en arrière de ces derniers, le matériel hépatique présomptif ne se différencie pas.

Dans un travail antérieur [1] les territoires présomptifs de l'appareil digestif ont été repérés chez l'embryon de Poulet de 9 à 25 somites. La radiodestruction de bandes transversales déterminées a permis d'établir la localisation en avant du 15e somite des ébauches présomptives de l'œsophage, de l'estomac, de l'anse duodénale et du foie.

Nous nous sommes proposé de préciser la situation transversale de ces territoires, en utilisant la méthode des marques au charbon, et d'étudier les mouvements de l'endoderme depuis le stade 10 à 15 somites jusqu'à l'achèvement de l'organogenèse digestive. On sait que ces mouvements débutent très précocement. Ils ont été étudiés par Bellairs [2] du stade du prolongement céphalique à la formation des premiers somites.

1. Localisation des ébauches de l'appareil digestif par la méthode des marques au charbon. — Les marques sont introduites dans une fente transversale pratiquée dans les trois feuillets de la région à étudier. La cicatrisation est rapide, l'endoderme retient une partie des grains de charbon et le résultat est observé au 7e jour de l'incubation. Chez des embryons de 10 à 15 somites, les marques ont été déposées à différents niveaux, d'une part dans l'endoderme médian à travers les somites, et d'autre part dans l'endoderme des plaques latérales (*fig.* 2).

Dans une autre série expérimentale, les marques ont été déposées dans la lèvre antérieure de l'ombilic intestinal qui, à ce stade, correspond au bord ventral du pharynx. Donc, les résultats obtenus complètent les localisations précédemment établies par les radiodestructions partielles, en précisant la distribution des territoires digestifs présomptifs dans les zones endodermiques axiale et latérales. La figure 1 schématise ces résultats.

Les localisations ainsi précisées démontrent que le matériel des voies biliaires et de la partie de l'intestin où elles débouchent est situé initialement très avant, dans les plaques latérales correspondant aux somites 2 à 7. De même, le matériel de la lèvre antérieure de l'ombilic intestinal semble se déplacer pour assurer, sur la ligne médioventrale, la fermeture de la gouttière digestive préombilicale. Des expériences ont été réalisées pour vérifier ces hypothèses.

2. Déplacements relatifs des territoires endodermiques. — 1° *Étude par la méthode des marques de charbon.* — Chez des embryons de 10 à 15 somites, on dépose à un niveau transversal déterminé de l'endoderme deux marques de charbon dont l'une est insérée entre le tube nerveux et les somites, et l'autre dans la plaque latérale droite (*fig.* 2). Les deux marques sont bientôt décalées, celle qui est située à droite reculant par rapport à l'autre. Par exemple, si les deux marques ont été placées au niveau du 5ᵉ somite, on retrouve au 4ᵉ jour la marque médiane au même niveau, tandis que la marque latérale a été entraînée ventralement jusqu'à la région de l'ébauche de l'aile (16ᵉ-18ᵉ somites) (*fig.* 3).

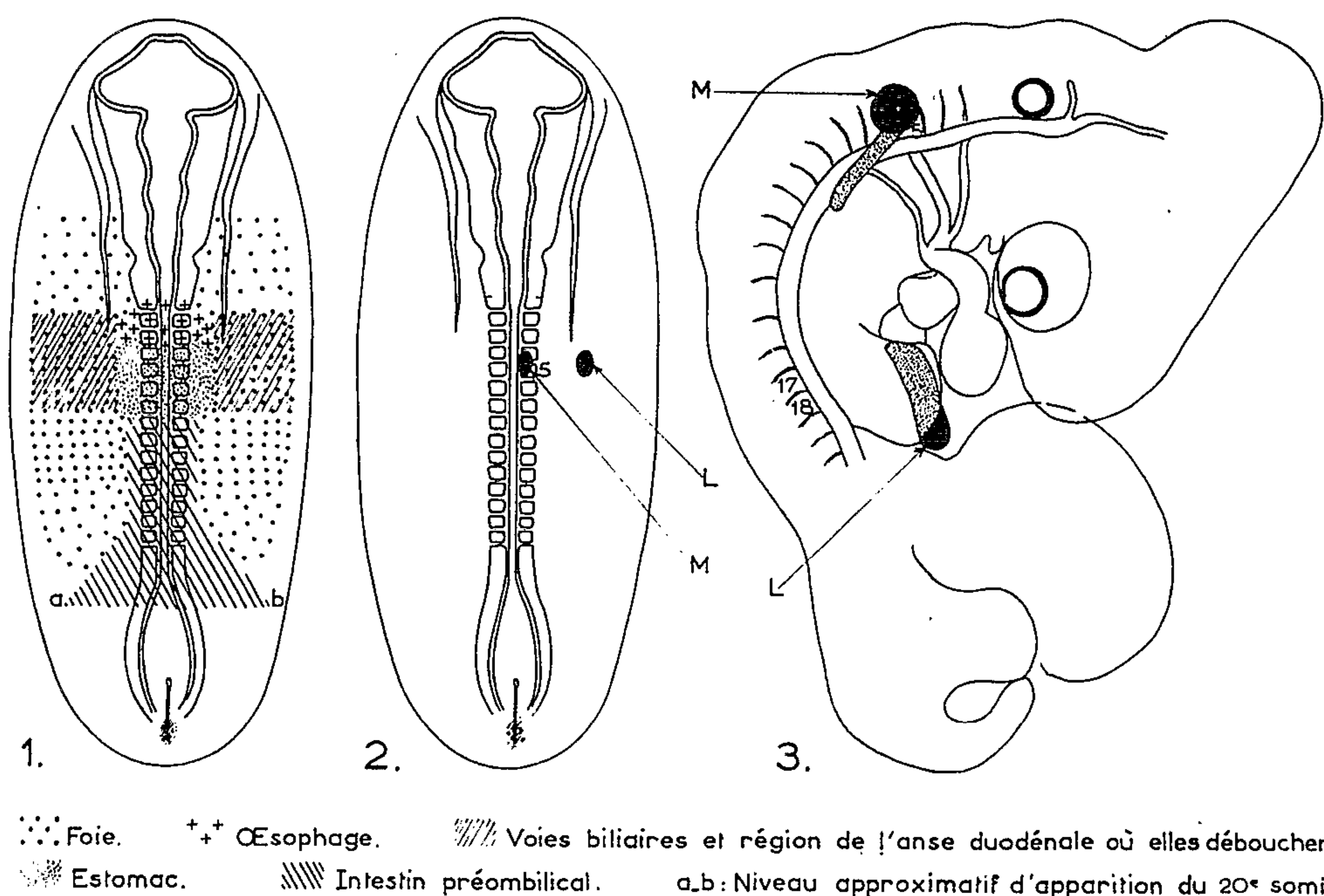


Fig. 1. — Répartition des ébauches de la partie préombilicale du tube digestif chez l'embryon de Poulet de 15 somites.

Fig. 2. — Intervention pratiquée chez un embryon de 15 somites. M et L : marques médiane et latérale placées au niveau du 5ᵉ somite.

Fig. 3. — Le même embryon à 4 jours d'incubation : la marque L a reculé jusqu'au niveau du membre antérieur.

Au 7ᵉ jour, la marque médiane est dans le gésier tandis que les grains de charbon de la marque latérale droite sont dispersés dans le lobe droit du foie, les voies biliaires et la région de l'anse duodénale où elles débouchent.

2° *Étude par la méthode des radiodestructions localisées.* — La destruction d'une bande transversale limitée par les somites 2 et 7 a pour conséquence la formation d'un tube digestif interrompu entre l'intestin antérieur et l'intestin moyen. C'est donc bien dans cette zone que se trouvent les ébauches des formations endodermiques qui reculent progressivement et viennent assurer la continuité du tube digestif dans la région des voies biliaires.

3. La fermeture de la gouttière intestinale. — Le recul de la lèvre antérieure de l'ombilic intestinal a été empêché par l'interposition d'obstacle constitués par des fragments de membrane coquillière placés de chaque côté de l'axe embryonnaire jusqu'à l'aire opaque. Les embryons utilisés ont de 10 à 15 somites.

En avant de l'obstacle, l'organogenèse digestive s'effectue normalement. En arrière de lui au contraire, la gouttière digestive préombilicale ne se referme pas et seules les parties dorsales se différencient. C'est donc bien le recul de la lèvre antérieure qui assure la fermeture du tube digestif.

Par ailleurs, on constate qu'en avant de l'obstacle il se forme du tissu hépatique tandis qu'en arrière le matériel présomptif du foie ne se différencie pas. Ceci suggère que la différenciation du foie débute en avant et se poursuit vers l'arrière. *Sans l'influence du matériel antérieur déjà différencié, le matériel présomptif situé postérieurement ne fournit pas de tissu hépatique.*

L'étude de ce problème est actuellement en cours.

(1) N. Le Douarin, *J. Embryol. Exp. Morph.*, 9, 1961, p. 446-455.
(2) R. Bellairs, *J. Embryol. Exp. Morph.*, 4, 1953, p. 369-385.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C. N. R. S.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Influence du milieu nutritif et de l'inducteur sur la chondrogenèse vertébrale à partir de mésenchyme somitique de Poulet cultivé* in vitro. Note de M. **Georges Strudel**, présentée par M. Robert Courrier.

Deux facteurs exercent une action prépondérante sur la différenciation en cartilage du mésenchyme somitique en culture *in vitro* : la composition du milieu nutritif d'une part et, d'autre part, l'addition d'un extrait des organes inducteurs (tube nerveux et chorde) au milieu de culture.

Dans un travail antérieur (G. Strudel, 1955) (1) nous avons montré qu'*in ovo*, en l'absence du tube nerveux et de la chorde, le mésenchyme somitique de l'embryon de Poulet est incapable de se transformer en cartilage avant le stade de 29 à 30 somites. Dans un travail plus récent (G. Strudel) (2) nous avons montré que le tube nerveux et la chorde induisent la différenciation cartilagineuse par l'intermédiaire d'une substance diffusible. En effet, un extrait de tube nerveux et de chorde, incorporé au milieu de culture, provoque la transformation en cartilage de mésenchyme somitique indifférencié cultivé *in vitro*. On peut se demander quel est le stade le plus jeune auquel il est possible d'obtenir du cartilage à partir de mésenchyme somitique cultivé *in vitro* ? Peut-on avancer ce stade de la différenciation du cartilage, d'une part, en modifiant le milieu de culture et, d'autre part, en ajoutant au milieu de culture le facteur inducteur fourni par l'extrait des organes inducteurs ? Le but de ce travail est de définir les stades à partir desquels le mésoderme somitique peut donner du cartilage tant par autodifférenciation que par l'action de l'extrait des organes inducteurs. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau. Les explants consistent en une double rangée de 3 à 15 somites ne comportant jamais de somites céphaliques. L'extrait est préparé à partir de 80 à 100 tubes nerveux et chordes prélevés sur des embryons âgés de 3 jours à 3 jours et demi.

Cultivé seul sur le milieu standard de notre laboratoire (Ét. Wolff et K. Haffen) (3), le mésenchyme somitique ne s'autodifférencie en cartilage que s'il est prélevé sur des embryons âgés d'au moins 27 paires de somites. Chez les explants cultivés sur le même milieu, mais auquel a été incorporé de l'extrait des organes inducteurs, la chondrogenèse débute dans du mésenchyme prélevé sur des embryons à partir de 20 somites.

Lorsque nous remplaçons le jus d'embryon de 9 jours dilué à 50 % du milieu standard par du jus d'embryon pur, l'autodifférenciation du cartilage ne subit pas de modification. Par contre, les explants cultivés sur le milieu

pourvu d'extrait des inducteurs, présentent des formations cartilagineuses à partir de mésenchyme prélevé sur des embryons âgés seulement de 13 somites. L'addition de sérum de Poulain, à l'un ou à l'autre de ces deux milieux, améliore légèrement la culture, mais ne modifie pas la chronologie de la chondrogenèse. L'incorporation de blanc d'œuf ou de vitellus aux mêmes milieux produit un léger décalage de l'autodifférenciation cartilagineuse : le cartilage apparaît dans du mésenchyme prélevé sur des embryons âgés de 25 somites.

Influence du milieu nutritif et de l'inducteur sur la chondrogenèse vertébrale à partir de mésenchyme somitique cultivé in vitro.

Composition du milieu.		Age des donneurs (somites).	Nombre de cas.	Cartilage +.	Cartilage —.	Age minimal des explants faisant de la chondrogenèse (somites).
Milieu standard.		<27	23	0	23	27
		≧27	3	3	0	
	+ Extrait (*)...	<26	19	18	1	20
		≧27	2	2	0	
Milieu enrichi (jus d'embryon pur).		<26	19	0	19	27
		≧27	7	7	0	
	+ Extrait (*)...	<26	45	39	6	13
		≧27	5	5	0	
Milieu enrichi + albumine ou vitellus.		<24	26	0	26	25
		≧25	4	4	0	
Milieu enrichi + membrane vitelline.		<17	45	0	45	17
		≧17	40	25	15	
	+ Extrait (*)...	<17	52	38	14	8

(*) Extrait des organes inducteurs : tube nerveux et chorde.

Lorsque le mésenchyme somitique est cultivé sur le milieu enrichi (jus d'embryon pur) et qu'il est entouré par un fragment de membrane vitelline (Ét. Wolff 1960) ([5]), de sensibles modifications sont apportées à la chronologie de la chondrogenèse. L'autodifférenciation cartilagineuse débute dans du mésenchyme prélevé sur des embryons de 17 somites. Cultivé dans les mêmes conditions, sur un milieu auquel a été incorporé de l'extrait des organes inducteurs, du mésenchyme somitique d'embryons âgés seulement de huit paires de somites se transforme déjà en cartilage.

Ces faits, d'une part, montrent l'influence de la composition du milieu et de la méthode de culture sur la chronologie de la chondrogenèse vertébrale, et, d'autre part, ils mettent en lumière le rôle joué par le facteur inducteur contenu dans l'extrait des organes inducteurs. Ces faits montrent

également la compétence précoce du mésenchyme somitique à former du cartilage vertébral. Toutefois cette compétence ne se révèle que lorsque le mésenchyme est placé dans des conditions particulièrement favorables.

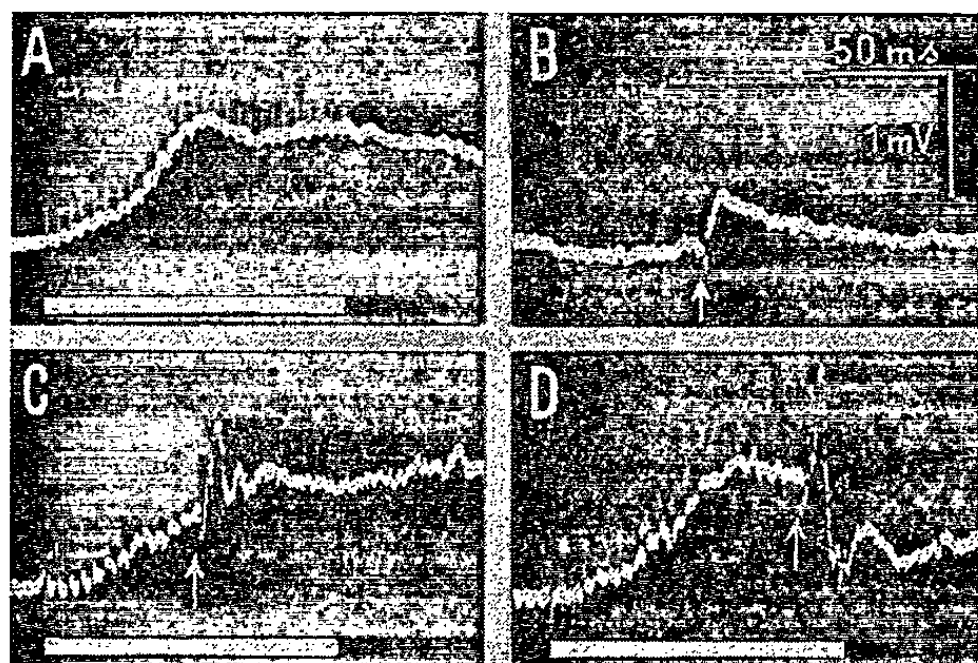
(1) G. STRUDEL, *Arch. Anat. Micros. Morph. exp.*, 44, 1955, p. 209-235.
(2) G. STRUDEL, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 470; *Develop. Biol.*, 4, 1962, p. 67 à 86.
(3) ÉT. WOLFF et K. HAFFEN, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1396.
(4) ÉT. WOLFF, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3881.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France, du C. N. R. S. et de l'École Pratique des Hautes Études.)

NEUROLOGIE. — *Mécanisme d'action de la formation réticulaire sur l'activité réactionnelle de l'écorce cérébrale.* Note (*) de Mlle **Valentine Bonnet**, transmise par M. Frédéric Bremer.

Les travaux consacrés aux effets du système réticulaire ascendant sur les potentiels électriques spontanés et évoqués dérivés de la surface du néocortex cérébral, n'ont pas encore permis de fixer avec certitude la nature des mécanismes en jeu. Des indications intéressantes à ce point de vue nous ont semblé pouvoir être fournies par l'enregistrement de ces phénomènes dans la profondeur de l'écorce.

Nos observations ont porté sur les différentes aires sensorielles du Chat (préparation « encéphale isolé »). L'activité électrique était dérivée, au niveau des neurones corticaux répondant au stimulus sensoriel adéquat (profondeur : 600 à 1200 μ), par l'extrémité dénudée, de 5 à 15 μ de diamètre, d'une microélectrode d'acier recouverte de vernis isolant sur le reste de sa longueur.



Dérivation des réponses de l'aire visuelle par microélectrode, à une profondeur de 800 μ. Stimulus isolé (corps genouillé) indiqué par une flèche. Durée de la stimulation répétitive de la formation réticulaire indiquée par un trait blanc. Une dérivation vers le haut de la ligne de base indique une dépolarisation au niveau du point dérivé. Tracés successifs d'une même expérience : A, stimulation répétitive de la formation réticulaire; B, stimulation (un choc) du corps genouillé; C et D, stimulation (un choc) du corps genouillé au cours de l'excitation répétée de la formation réticulaire. En B : étalonnage de temps et de voltage pour tous les tracés.

Dérivation simultanée à la surface du cerveau par le procédé classique. Électrode indifférente sur une zone crânienne neutre. Amplificateurs à liaison directe ou de constante de temps suffisante (1 à 6 s) pour permettre l'enregistrement de variations de potentiel de longue durée. Stimulation bipolaire de la formation réticulaire mésencéphalique et des noyaux de relais sensoriel du thalamus par impulsions rectangulaires de durée 0,5 ms, uniques ou répétées à la fréquence 200 par seconde.

Dans ces conditions, une excitation réticulaire répétitive d'une durée de 100 à 200 ms, provoque dans la profondeur de l'écorce cérébrale une négativité soutenue analogue à celle qui a déjà été décrite à la surface ([1]), ([2]); cette onde lente augmente plus ou moins rapidement d'amplitude jusqu'à un maximum (dépendant de l'intensité du stimulus), où elle se maintient en plateau pendant la durée de l'excitation puis décroît très progressivement (tracé A).

En dépit de leur apparente similitude, les deux négativités, superficielle et profonde, ne sont pas l'expression d'une même réaction corticale enregistrée à deux niveaux de l'écorce cérébrale. Le potentiel lent dérivé en profondeur se différencie en effet de l'onde de surface observée simultanément par de nombreux caractères : sa forme en général plus régulière, son voltage beaucoup plus élevé dans certaines aires, la possibilité de sa production par un nombre moindre de stimuli réticulaires, sa persistance après une application locale de pentobarbital ou d'acide γ-aminobutyrique qui réduit fortement ou même abolit la négativité de surface.

D'autre part, lorsque la négativité soutenue profonde atteint une amplitude suffisante elle est souvent surmontée d'une décharge d'influx. L'apparition de cette décharge suggère que la dépolarisation à laquelle elle se superpose pourrait résulter de la sommation des potentiels synaptiques réactionnels des neurones activés par les influx afférents d'origine réticulaire. Un argument en faveur de cette conception nous a été fourni par l'étude des effets de l'excitation réticulaire sur les réponses profondes des aires sensorielles corticales à une volée d'influx spécifiques. Cette étude nous a, de plus, permis d'attribuer, au moins partiellement, à la réaction des cellules activées par les influx sensoriels, la variation lente de potentiel provoquée à leur niveau par l'excitation de la formation réticulaire mésencéphalique.

Les effets de la stimulation réticulaire d'éveil sont particulièrement frappants dans l'aire visuelle où ils se manifestent par une facilitation importante des réponses de surface à un bref stimulus porté sur le nerf optique ou sur le corps genouillé latéral homolatéral ([3]), ([4]). Le potentiel évoqué enregistré à l'aide d'une microélectrode à l'intérieur de l'écorce est, lui aussi, profondément modifié. Cette réponse est caractérisée par une onde négative (tracé B), ayant la forme d'un potentiel synaptique, surmontée quand son voltage atteint un niveau critique par une décharge d'influx dont l'importance augmente avec l'intensité du stimulus ([5]). Au cours d'une stimulation d'intensité convenable de la formation réticulaire cette décharge est plus ou moins fortement accrue et souvent sa flèche initiale s'élève directement sur le tracé de l'onde lente (tracés C et D). Cette pointe est parfois suivie d'une onde positive qui, en partie au moins, représente par effet de dipôle l'image en miroir dans la profondeur du cortex d'une onde réactionnelle négative de surface ([5]).

Les modifications de la réponse au choc genouillé que nous venons de décrire sont sans rapport avec la négativité soutenue provoquée à la surface de l'écorce par l'excitation réticulaire. Elles persistent, en effet, après abolition de ce potentiel lent. Par contre, elles sont liées à l'apparition de la dépolarisation profonde et leur importance semble dépendre du voltage de cette dernière (tracés C et D). La décharge d'influx augmente en effet lorsque la réponse genouillée se produit sur la phase ascendante de la négativité lente à des niveaux de plus en plus élevés. Il en est de même quand cette réponse se superpose à des plateaux de négativité de voltages croissants. Dans les deux cas, l'effet facilitant n'apparaît qu'à partir d'un voltage suffisant de la variation négative lente de potentiel et augmente avec ce voltage, parfois dans des proportions considérables jusqu'à une valeur limite.

Dans ces conditions, la participation à la décharge de neurones plus nombreux peut être attribuée à l'abaissement du niveau de décharge observé sur la réponse facilitée, abaissement parfois si important que tout potentiel synaptique précédant la flèche initiale disparaît (tracé D). Cette diminution du voltage critique de décharge des cellules nerveuses, qui semble être à la base du phénomène de facilitation, résulte vraisemblablement de la superposition du potentiel synaptique réactionnel à une dépolarisation sous-liminaire préalable [6].

Il semble par suite permis, ainsi que l'ont suggéré Bremer et Stoupel [7], d'attribuer, au moins en partie, l'effet dynamogénique de la formation réticulaire sur les réponses de l'aire visuelle, à la sommation des potentiels synaptiques réactionnels des mêmes cellules nerveuses corticales, à l'arrivée d'influx d'origines différentes (réticulée et genouillée). Toutefois, la facilitation réticulaire des potentiels évoqués cérébraux, déjà complexe par sa localisation à la fois thalamique et corticale [7], l'est peut-être aussi par son mécanisme intime. Seul l'enregistrement intraneuronique des réactions corticales nous fournira un argument décisif quant à l'importance du processus que nous avons envisagé.

(*) Séance du 5 mars 1962.

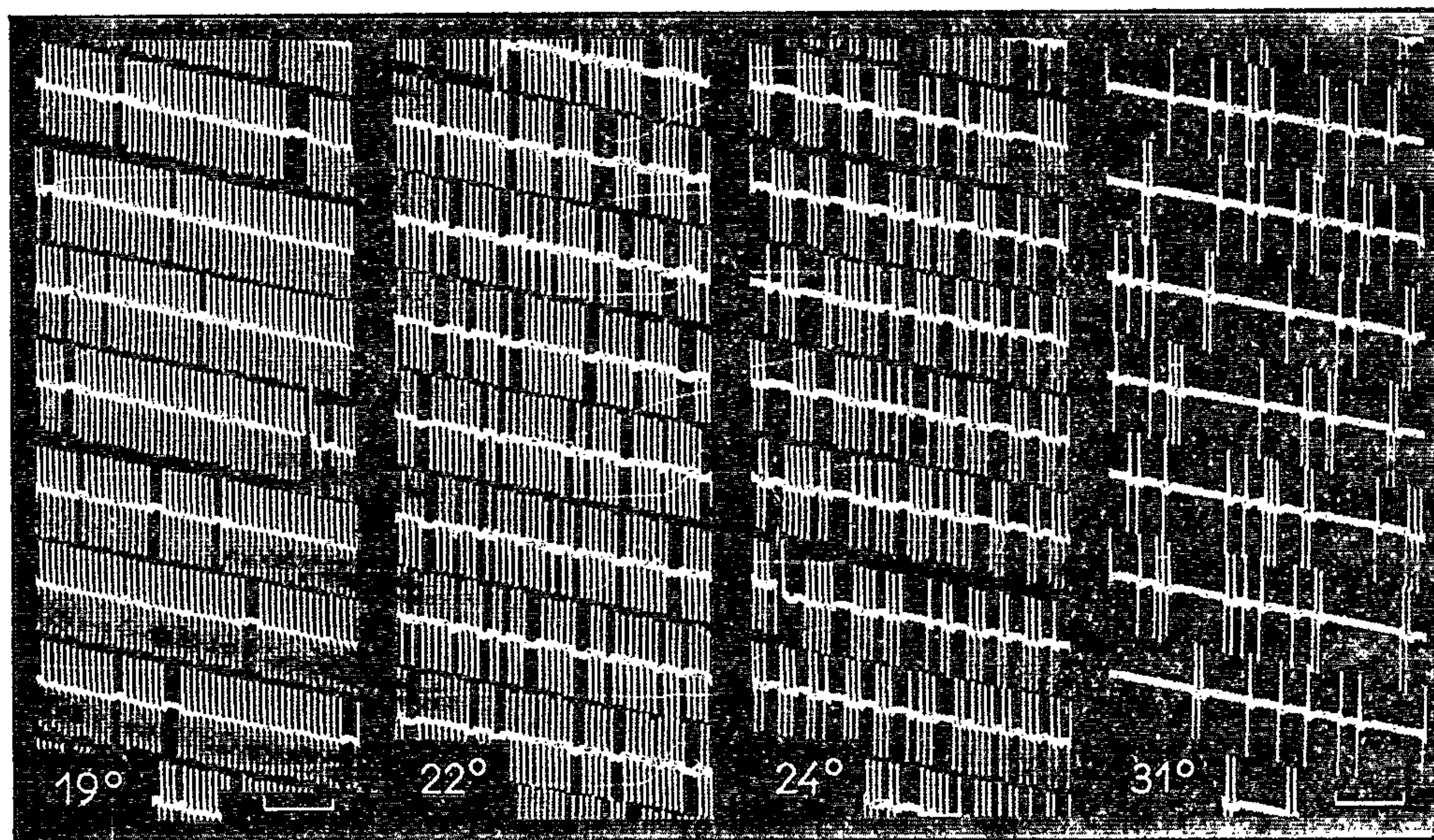
(1) A. Arduini, M. Mancia et K. Mechelse, *Arch. Ital. Biol.*, 95, 1957, p. 127-138.
(2) V. Bonnet, *J. Physiol.* (Paris), 50, 1957, p. 506-511.
(3) S. Dumont et P. Dell, *J. Physiol.* (Paris), 50, 1958, p. 261-264.
(4) F. Bremer et N. Stoupel, *Acta Neurol. Belg.*, 58, 1958, p. 401-403.
(5) V. Bonnet, *Arch. Internat. Physiol.*, 69, 1961, p. 609-616.
(6) V. Bonnet, *Arch. Internat. Physiol.*, 64, 1956, p. 168-191.
(7) F. Bremer et N. Stoupel, *Arch. Internat. Physiol.*, 67, 1959, p. 240-275.

(*Laboratoire de Pathologie générale de l'Université de Bruxelles.*)

NEUROPHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Effets des variations de température sur l'activité de cerains récepteurs des Mormyres.* Note (*) de MM. **Alfred Fessard** et **Thomas Szabo**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré que certains récepteurs cutanés des Mormyridés, appelés *Knollenorgane* ou « organes bulbeux » sont le siège d'une activité autorythmique permanente dont la fréquence est modulée lorsque le poisson se trouve placé dans un champ électrique variable. Les Mormyres possédant un organe électrique, nous supposons que ces organes bulbeux jouent le rôle d'électrorécepteurs.

Les observations présentées ici sont relatives à l'action des variations de température sur l'activité de ces récepteurs. Le poisson ayant été immobilisé dans un aquarium exigu, une électrode était placée au contact du tégument dorsal, juste au-dessus d'un point actif. Un système tubulaire, placé au contact de la peau de façon à contourner le point actif, et branché sur deux réservoirs d'eau à températures différentes, permettait, grâce à un robinet à deux directions, de faire varier rapidement la température locale.



Effet des variations thermiques sur l'activité autorythmique d'un organe cutané (*Knollenorgan*) de Mormyre (*Gnathonemus*). Le trait *en bas à droite* représente 10 ms. L'amplitude des impulsions est d'environ 2 mV.

La figure montre le résultat de quelques variations de température sur un récepteur dont la décharge se présentait sous la forme de trains d'impulsions séparés par des intervalles silencieux. La température ambiante était de 22°, valeur qui correspond en moyenne à celle du milieu naturel

de l'animal. On voit que le réchauffement réduit notablement le nombre des décharges, au prix surtout de l'allongement des phases de silence, sans modifier sensiblement la périodicité régulière. Inversement, le refroidissement tend à faire disparaître les phases silencieuses, et, lorsqu'il est plus intense que dans l'exemple ci-dessus, entraîne un accroissement de la fréquence.

Sans que nous ayons procédé à des mesures précises du seuil de ces effets, nous avons pu noter qu'une variation de l'ordre du demi-degré était efficace. Des actions analogues ont déjà été décrites par d'autres auteurs, notamment sur les récepteurs autoactifs de la ligne latérale de la Raie [A. Sand (²)].

Les variations de température ont un effet qui diffère sensiblement de celui des variations de courant. La question de la nature du véritable stimulus adéquat reste posée.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(¹) A. Fessard et Th. Szabo, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1859.

(²) A. Sand, *Proc. Roy. Soc.*, B., 125, 1938, p. 524-553.

BIOLOGIE. — *Particularité cytologique des mitoses de segmentation dans les œufs à parthénogenèse rudimentaire des Lombriciens normalement amphigoniques.* Note (*) de M. **Francis André**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons montré que les Vers de terre *amphigoniques* ont une aptitude naturelle et générale à la parthénogenèse mais que leur parthénogenèse a toujours un caractère rudimentaire [1]. Tous les œufs parthénogénétiques ont des mitoses de segmentation de *type anastral.* Ils se révèlent incapables de recouvrer un état dicentrique en l'absence du spermatozoïde fécondant.

Nous avons particulièrement étudié la première mitose de segmentation de l'œuf parthénogénétique d'*Eisenia fœtida.* Nous considérerons ici le cas d'un œuf qui n'a pas effectué d'autorégulation chromosomique, c'est-à-dire d'un œuf parthénogénétique haploïde.

La maturation de l'œuf se déroule d'une manière en tous points semblable à celle de l'œuf fécondé et aboutit à la formation d'un pronucleus femelle normal qui émigre au centre de l'œuf.

Dans l'œuf fécondé le pronucleus mâle vient s'accoler au pronucleus femelle. C'est le prélude à l'amphimixie. Un aster se forme dans l'entourage immédiat des noyaux, puis se scinde en deux. C'est entre ces deux asters, qui en occupent les pôles, que se constitue le fuseau achromatique lorsque les membranes nucléaires disparaissent. Les deux stocks chromosomiques paternel et maternel restent un moment distincts sur le fuseau, puis se mélangent au moment où l'ensemble des chromosomes se disposent à la plaque équatoriale (métaphase de la première division de segmentation) (*fig.* 1, *a'*). Les chromosomes apparaissent alors nettement clivés (*fig.* 1, *b'*). L'anaphase suit (*fig.* 1, *c'*), puis la télophase et enfin la cytodiérèse qui achève la première division de l'œuf en deux blastomères légèrement inégaux.

Les phénomènes cytologiques sont très différents dans l'œuf parthénogénétique. Lorsque la membrane du pronucleus femelle, qui est seul au centre de l'œuf, s'efface, il se forme au sein du cytoplasme une délicate *irradiation monastérienne* (*fig.* 1, *a*), centrée sur la plage des chromosomes encore étroitement rassemblés.

Les rayons du monaster se développent, s'étendent vers la périphérie et atteignent finalement à peu près les deux tiers du diamètre de l'œuf. Les chromosomes maternels libérés s'écartent sensiblement les uns des autres en suivant le mouvement centrifuge d'expansion du monaster. Ils apparaissent très distinctement au nombre de 11, baignant à même le cytoplasme.

Après que l'expansion du monaster s'est stabilisée la basophilie de la plage cytoplasmique, qui renferme les chromosomes maternels, s'accentue. En même temps, l'irradiation monastérienne s'estompe du centre vers la périphérie. Sa disparition est rapide et totale dans la partie basophile qui contient les chromosomes, mais beaucoup plus lente en dehors.

La plage basophile, dont l'extension se poursuit lentement, prend finalement la forme d'un fuseau bipolaire, d'abord sans structure fibrillaire apparente. Les chromosomes sont disséminés sans ordre dans toute son épaisseur. La suite du développement permet d'assimiler cette étape de la mitose à une métaphase *sans rassemblement équatorial et sans asters* (*fig.* 1, *b*).

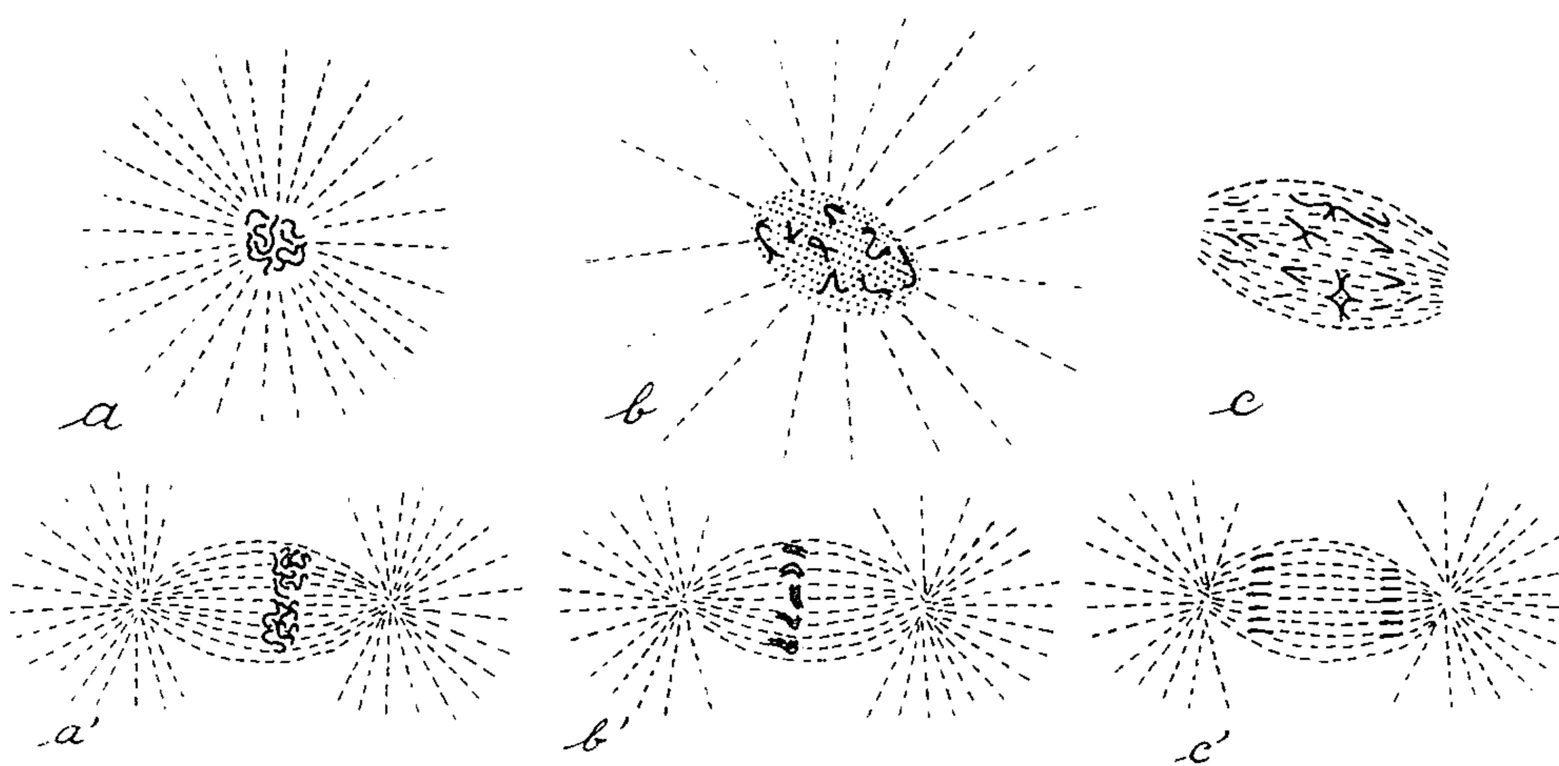


Fig. 1. — Représentation schématique des étapes les plus caractéristiques de la mitose anastrale.

Au-dessous de chacun des dessins représentant les étapes de la mitose anastrale dans l'œuf parthénogénétique, sont représentés les états correspondants de la division cellulaire, de type amphiastérien, dans un œuf fécondé. *a*, fin de la prophase et apparition du monaster; *a'*, union des chromosomes paternels et maternels dans l'œuf fécondé; *b*, début de la métaphase, certains chromosomes apparaissent clivés, le fuseau achromatique est en voie de formation; *b'*, métaphase dans l'œuf fécondé; *c*, anaphase désordonnée; *c'*, anaphase dans l'œuf fécondé.

Pendant que la croissance du fuseau continue, sa basophilie diminue et l'on voit apparaître d'une manière d'abord très atténuée une texture fibrillaire. A ce moment, les chromosomes toujours en ordre dispersé sont clivés et les chromatides commencent à se séparer. L'anaphase débute.

La basophilie du fuseau s'efface complètement tandis que la structure fibrillaire devient très nette. Les dernières irradiations monastériennes périphériques s'estompent définitivement. Les chromosomes métaphasiques étant dispersés sur le fuseau et non rangés à la plaque équatoriale à équidistance des pôles, l'ascension des chromosomes fils au moment de l'anaphase se fait en désordre, les plus éloignés des pôles étant en retard sur les plus proches (*fig.* 1, *c*).

Il est très plausible de penser que l'absence de centrosomes aux pôles du fuseau achromatique est la cause de la dispersion des chromosomes à la métaphase et, par suite, de l'asynchronisme des mouvements ascensionnels des chromosomes sur les pôles.

Dans les œufs fécondés, où les mitoses sont de type amphiastérien il y a un rassemblement métaphasique normal et l'ascension des chromosomes fils est bien synchronisée.

La mitose anastrale se poursuit et, à la télophase, les chromosomes fils atteignent tous avec plus ou moins de retard les pôles du fuseau.

Les mitoses de segmentations suivantes se déroulent selon le même processus. Elles aboutissent comme la première à une répartition équivalente des chromosomes fils entre les blastomères.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) F. ANDRÉ, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 577.

(Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Bordeaux.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Histologie et nature des néoformations cartilagineuses provoquées dans l'oreille de la Souris.* Note (*) de MM. **Raoul-Michel May** et **Jacques-M. Bouchard**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Nous avons procédé à l'étude histologique précise de plusieurs centaines de proliférations cartilagineuses obtenues dans des conditions précédemment indiquées ([1]).

Leur développement se fait à partir de cellules du conjonctif proches de la lame cartilagineuse : certaines s'arrondissent, deviennent claires; leur noyau devient sphérique et sa chromatine se rassemble en petites masses qui font penser à un début de prophase. Cette différenciation, observable notamment 5 jours après la transplantation d'un fragment de tissu pulmonaire de souriceau nouveau-né, se fait de façon identique à la croissance normale du cartilage auriculaire.



Fig. 1. — Nodule pré-cartilagineux dans l'oreille externe d'une Souris, 15 jours après l'implantation de tissu pulmonaire d'embryon. La matrice cartilagineuse n'est pas encore développée. Le tissu métaplasié montre ici deux mitoses en fin de prophase-début d'anaphase (fléchées).

Quinze jours au moins après la transplantation cette métaplasie se communique à des cellules conjonctives de plus en plus nombreuses; après s'être arrondies, les cellules forment dans leur cytoplasme des vacuoles qui grossissent, confluent et bientôt compriment le noyau contre la paroi cellulaire; concurremment se forme une matrice qui donne à l'ensemble du tissu métaplasié la structure du cartilage élastique.

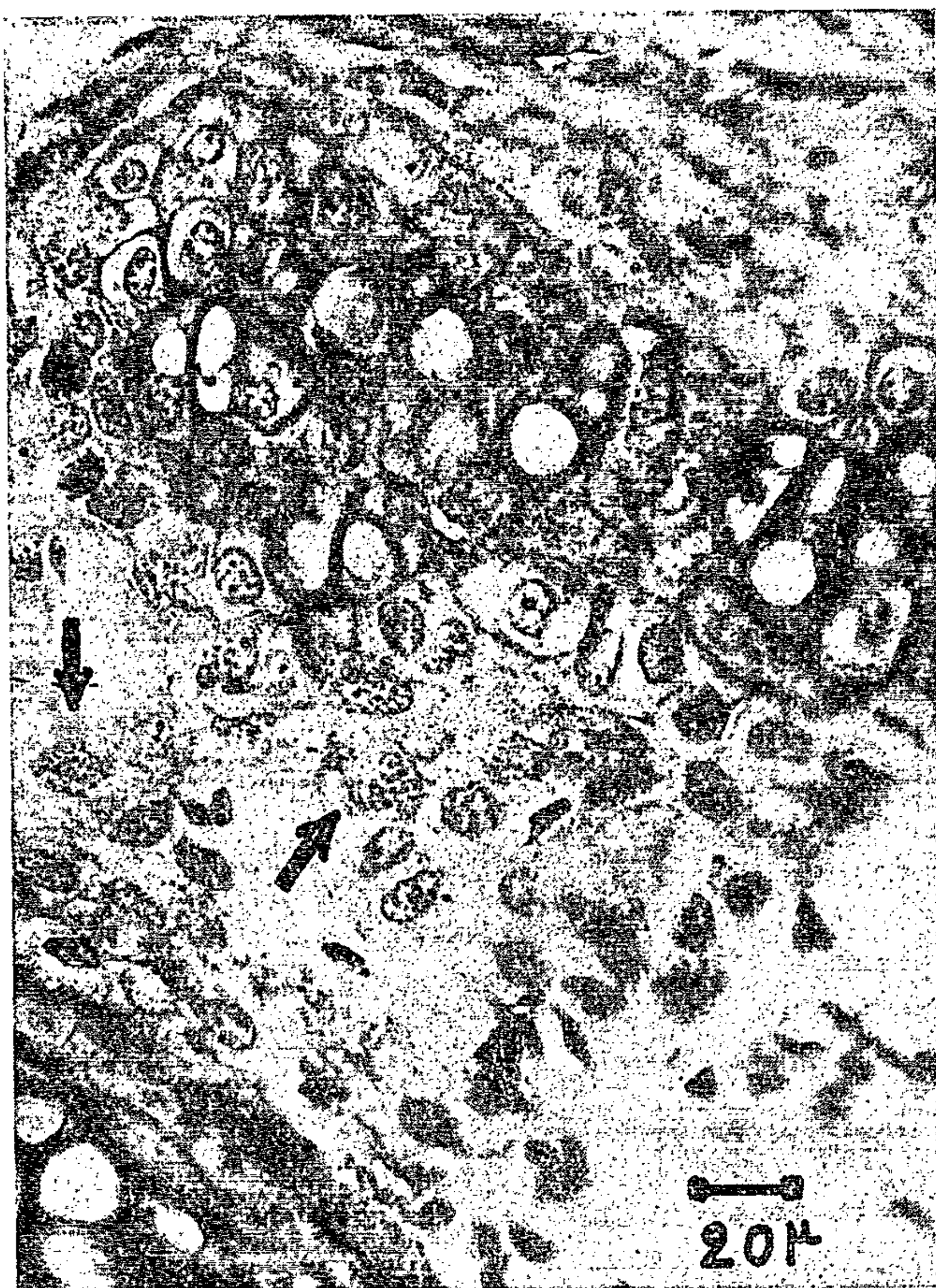


Fig. 2. — Portion d'une métaplasie cartilagineuse observée 18 jours après l'implantation de tissu pulmonaire de souriceau nouveau-né. Lame de cartilage normal *en bas et à gauche*. Tissu métaplasié au-dessus avec certaines cellules déjà très vacuolisées. Observer les fibrocytes du conjonctif lâche dont la transformation cartilagineuse est bien visible dans *le haut* de la métaplasie. *Au milieu de la figure*, fibroblastes à très fine chromatine en réseau et qui, eux aussi, s'incorporent progressivement à la métaplasie (fléchés).

Le conjonctif de l'oreille tend à jouer dans toute son épaisseur un rôle chondrogène; ainsi nous avons observé des proliférations constituées par deux à quatre couches cellulaires seulement; mais il en est de beaucoup plus épaisses avec quatre à dix couches cellulaires et un seul ou plusieurs foyers de métaplasie; dans un certain nombre de cas le cartilage néoformé tend à refouler les autres tissus du pavillon de l'oreille et à former une petite saillie bien visible à l'œil nu.

Il est possible de trouver dans ces néoformations un nombre restreint de mitoses (*fig.* 1); il y en a quelques-unes entre 15 et 18 jours dans des boudins précartilagineux très pénétrants et reliés au cartilage préexistant. Après cette période les mitoses se font très rares. C'est à cette époque que nous observons des divisions directes où le noyau se clive sans qu'il y ait apparition de chromosomes ni de fuseau achromatique; cela confirme les vues d'Elliott (2) qui considère la division amitotique comme l'un des modes d'accroissement normal du tissu cartilagineux. D'après nos observations, la division cellulaire ne joue pas un rôle essentiel dans l'accroissement de ces néoformations; ce sont des cellules à faible activité mitotique (les fibrocytes du conjonctif) qui subissent une métaplasie. Des fibroblastes sont également capables de se transformer directement en cellules cartilagineuses; ils ont un noyau volumineux nucléolé et à chromatine ténue caractéristique. Des nids de cellules de ce type s'incorporent au cartilage néoformé sans passer par le stade fibrocytaire (*fig.* 2).

Entre le premier et le sixième mois qui suivent la transplantation, la vacuolisation des cellules cartilagineuses néoformées devient complète; si bien qu'on observe un tissu identique au tissu cartilagineux préexistant, différencié et inerte de l'adulte. La partie externe des nodules néoformés conserve pourtant un aspect jeune et dans la plupart des cas les cellules arrondies, sans vacuoles et à noyau clair, constituent seulement une couche mince formant capsule.

Nous n'avons jamais observé de métastases.

Conclusion. — Les néoformations provoquées dans l'oreille de la Souris par les méthodes décrites dans une autre publication (1) se révèlent être des métaplasies des fibrocytes du conjonctif lâche de l'oreille; des fibroblastes groupés en nids contre le tissu cartilagineux néoformé sont susceptibles de la même transformation. Ces ecchondromes (3) ne montrent que très peu de mitoses et leur prolifération se fait essentiellement par division amitotique.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) R. M. May, Tran Ba Loc et J. P. Denefle, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 178.

(2) H. C. Elliott, *Amer. J. Anatomy*, 58, 1936, p. 127.

(3) P. Masson, *Tumeurs humaines*, Maloine, Paris, 1956, 1214 pages.

(*Laboratoire de Zoologie et d'Anatomie comparée,*
Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Seine-et-Oise.)

PHARMACODYNAMIE. — *La traversée de la barrière lipidique cutanée chez le Chien par un solvant lipophile, le p-cymène marqué au carbone 14.* Note (*) de MM. **Jacques Wepierre** et **Guillaume Valette**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Parmi les composés susceptibles d'entraîner les différents médicaments à travers la peau, le *p*-cymène s'est montré l'un des véhicules les plus actifs. L'étude autoradiographique de *p*-cymène marqué au carbone 14 nous a permis de vérifier sur la peau de Chien *in vivo* la pénétration de ce composé, tout en précisant les voies suivies à l'intérieur des appareils pilo-sébacés.

La barrière cutanée et la pénétration des médicaments à travers la peau ont été étudiées à l'aide de méthodes mettant à profit les actions pharmacologiques de l'ésérine, du pentétrazol, des analgésiques, des hormones corticostéroïdes. G. Valette et ses collaborateurs [1], [2], [3] ont ainsi montré que *p*-cymène, solvant des lipides, légèrement volatil et insoluble dans l'eau, facilitait la traversée percutanée de ces composés. L'emploi d'une molécule de *p*-cymène (^{14}C)-7 [Guermont et Pichat [4]] nous a permis de mettre directement en évidence le passage de l'hydrocarbure et de préciser sa localisation dans les structures individualisées de la peau de chien, par autoradiographie à basse température, de lambeaux excisés après application de la substance marquée sur l'animal vivant.

Technique. — La technique autoradiographique utilisée a été décrite en détail par ailleurs (Cohen et Wepierre [5]).

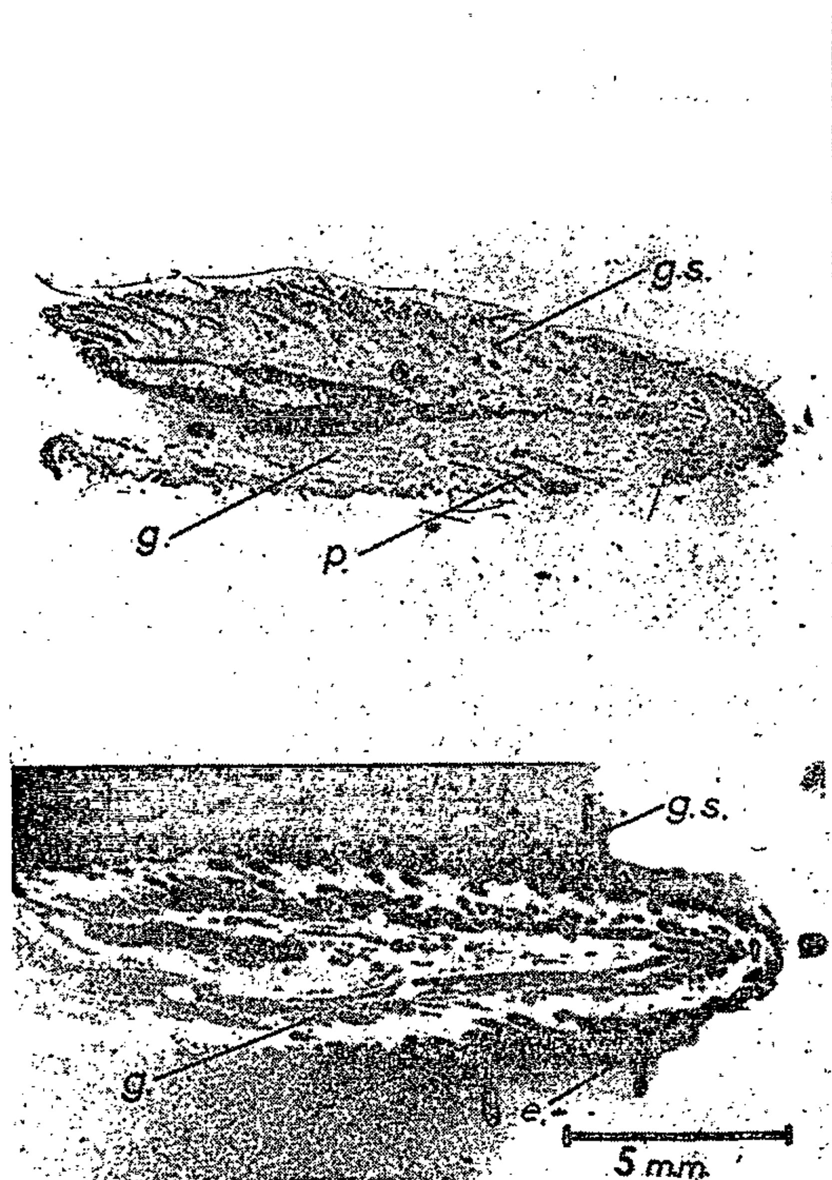
Le chien est anesthésié au penthiobarbital sodique à la dose de 30 mg/kg par voie intraveineuse. La peau du dos et de la face interne de la cuisse est tondue aux ciseaux. On dépose sur ces régions 0,1 ml de *p*-cymène ^{14}C à 200 μC/g, qui s'étale sur une surface de 5 à 6 cm^2 délimitée par une cloche de verre appliquée à l'aide de colle de Unna. Le contact est limité suivant les cas à 30 mn, 1 h ou 2 h. Le fragment de peau est alors prélevé, replié sur lui-même, introduit dans un sac de polythène, immédiatement congelé dans l'acétone refroidi à — 78°C, puis porté dans un réfrigérateur à —20°C pendant 24 h.

A l'aide d'un microtome à congélation, on détache des coupes de 20 μ collées sur ruban adhésif d'acétate de cellulose et prépare un plan d'application du film radiographique sur le bloc. La dernière coupe qui constitue le document biologique de référence est desséchée à — 20°C; en effet, les structures histologiques de sa face inférieure s'apparient aux structures histologiques de la surface du bloc sur laquelle est appliquée un film radiographique (Dentus rapid) à — 30°C, durant 15 jours.

La comparaison au microscope du film impressionné et de la coupe de référence colorée sur le ruban d'acétate de cellulose au bleu de toluidine phéniqué permet de localiser la radioactivité.

Résultats. — Quoique l'organisation de l'appareil pilosébacé soit différente à la face interne de la cuisse et sur le dos, les autoradiographies obtenues sur dix chiens ne présentent de différences légères qu'en fonction du temps.

On observe à la surface de la peau une imprégnation importante, due à l'excès d'hydrocarbure, qui en épouse les contours sans pénétration apparente dans les couches internes de l'épiderme (*fig.* 1). Le composé



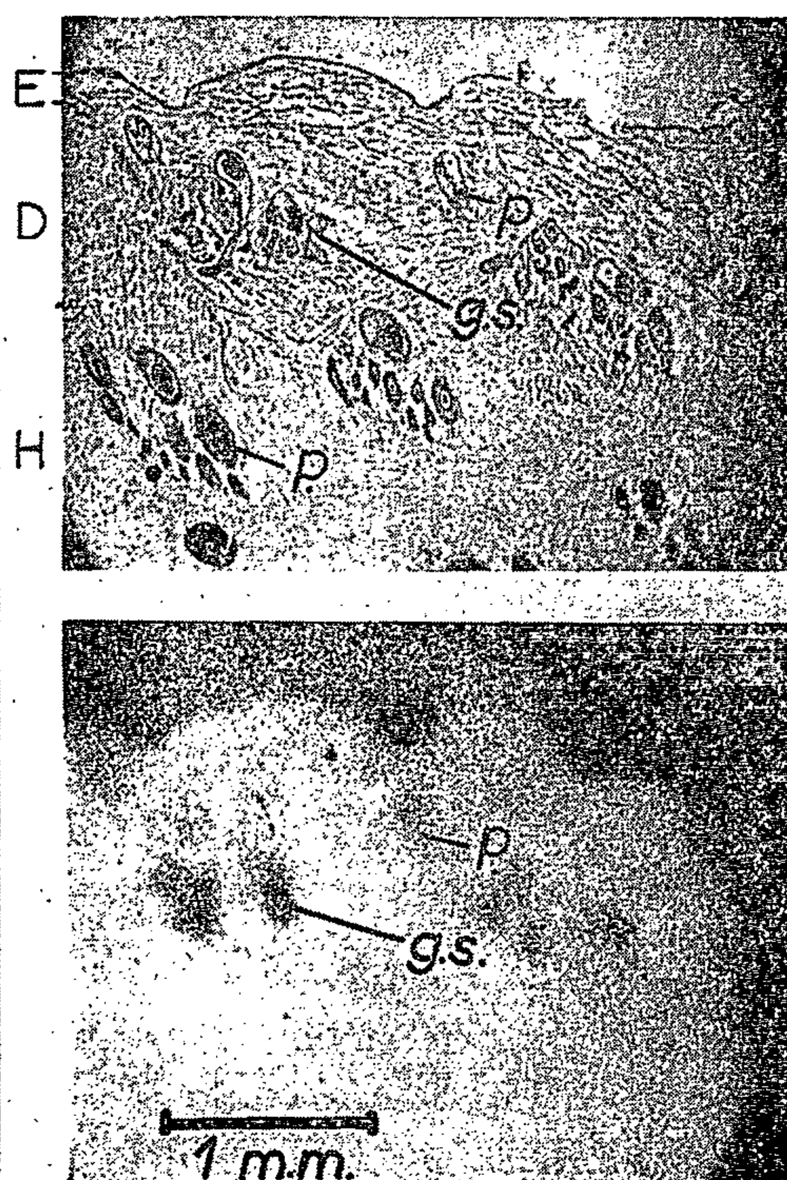


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Coupe de peau de chien repliée sur elle-même (A) et autoradiographie correspondante (B), aspect général.
e, excès de *p*-cymène à la surface de la peau; *p*, follicules pileux; *gs*, glandes sébacées; *g*, graisse de l'hypoderme.

Fig. 2. — Coupe de peau de chien et autoradiographie correspondante : détail.
E, épiderme; D, derme; H, hypoderme; *p*, follicules pileux coupés transversalement (noter que les follicules pileux ne sont radioactifs que jusqu'au niveau des glandes sébacées); *gs*, glandes sébacées.

marqué, nettement décelé dans les follicules pileux et les glandes sébacées jusqu'au niveau du canal excréteur de ces dernières, n'atteint pas, même pour les expériences où le temps de contact a été porté à 2 h, la partie inférieure du poil à partir de la gaine épithéliale interne (*fig.* 2).

Dans les couches plus profondes de la peau, derme et hypoderme, le carbone 14 n'est détecté que dans les graisses de l'hypoderme (*fig.* 1) dont la radioactivité est d'autant plus grande que le temps de contact est plus prolongé. Les coupes desséchées n'impressionnent pas le film radiographique.

....

Discussion. — 1° L'absence de glandes sudoripares chez le Chien ne permet pas de mettre en évidence le rôle de ces glandes dans la pénétration.

2° La radioactivité se trouve concentrée dans toute les régions cutanées riches en lipides. Le *p*-cymène par ses propriétés lipophiles peut donc traverser la barrière constituée par le sébum et les graisses de la peau, atteindre les canaux excréteurs et les parois des glandes sébacées qui ne sont séparés du tissu conjonctif environnant que par quelques couches de cellules. Ce fait favorise la pénétration dans l'organisme comme l'atteste l'imprégnation des graisses de l'hypoderme. Par contre, la partie profonde du follicule pileux n'est pas atteinte par suite du faible taux de lipides dans cette région.

3° L'épiderme ne semble pas être traversé de manière directe. En effet, on ne décèle pas de radioactivité dans les vaisseaux sous-épidermiques comme l'ont constaté Axelrod et Hamilton [6] avec la lewisite appliquée sur la peau humaine. Pourtant ce passage n'est pas exclu, car d'une part la circulation peut entraîner très rapidement l'hydrocarbure et empêcher sa détection et, d'autre part, chez le Chien, le corps muqueux de Malpighi ne comporte que trois ou quatre assises cellulaires qui constituent une barrière peu efficace.

4° La radioactivité détectée dans la peau est attribuée au *p*-cymène lui-même, et non à ses produits de dégradation.

Conclusion. — L'étude autoradiographique de la pénétration du *p*-cymène (^{14}C)-7 à travers la peau de Chien, montre une grande affinité de cet hydrocarbure pour les lipides cutanés. Le *p*-cymène se localise dans les follicules pileux, entre le poil et la gaine épithéliale externe, sans dépasser le niveau où commence la gaine épithéliale interne, dans les glandes sébacées et leurs conduits excréteurs. Il atteint ainsi des zones perméables où s'effectuerait le passage dans le milieu intérieur.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) G. Valette et M. Huerre, *Ann. Pharm. Franç.*, 15, 1957, p. 601.
(2) G. Valette et R. Cavier, *Arch. Int. Pharmacodyn.*, 97, 1954, p. 232.
(3) G. Valette, M. Huerre et L. Zizine, *Ann. Pharm. Franç.*, 16, 1958, p. 397.
(4) J.-P. Guermont et L. Pichat, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1959, p. 580.
(5) Y. Cohen et J. Wepierre, Rapport C. E. A., n° 2071, 1961.
(6) D. J. Axelrod et J. G. Hamilton, *Amer. J. Path.*, 23, 1947, p. 389.

BACTÉRIOLOGIE. — *Sur l'action bactéricide des histones. Influence de la température.* Note (*) de MM. **Jean Guillaume**, **Roger Osteux** et **Jean-Claude Derieux**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La fixation des histones-arginine sur les bactéries se fait en deux stades : d'une part au niveau des enveloppes les plus externes de la cellule : il s'agit d'une fixation non spécifique, indépendante de la température et non léthale; d'autre part, au niveau de la membrane : la fixation, nulle à 4°C, est maximale à la température optimale de croissance du germe et détermine alors les altérations de la perméabilité amenant la mort cellulaire.

Nous avons établi précédemment (1) que le pouvoir bactéricide de la fraction riche en arginine des histones (HA) était dû à son action sur la perméabilité cellulaire et toujours accompagné de sa fixation sur la bactérie. Cette propriété de se fixer sur la cellule nous paraissait parallèle à celle qu'ont les Ha de précipiter avec les protéines (2), à cette exception près que les histones perdent leur pouvoir bactéricide à 4°C, alors qu'elles précipitent avec les protéines à cette température. L'étude de ce fait nous a amenés à réaliser deux types d'expériences dont le mode opératoire a été décrit antérieurement.

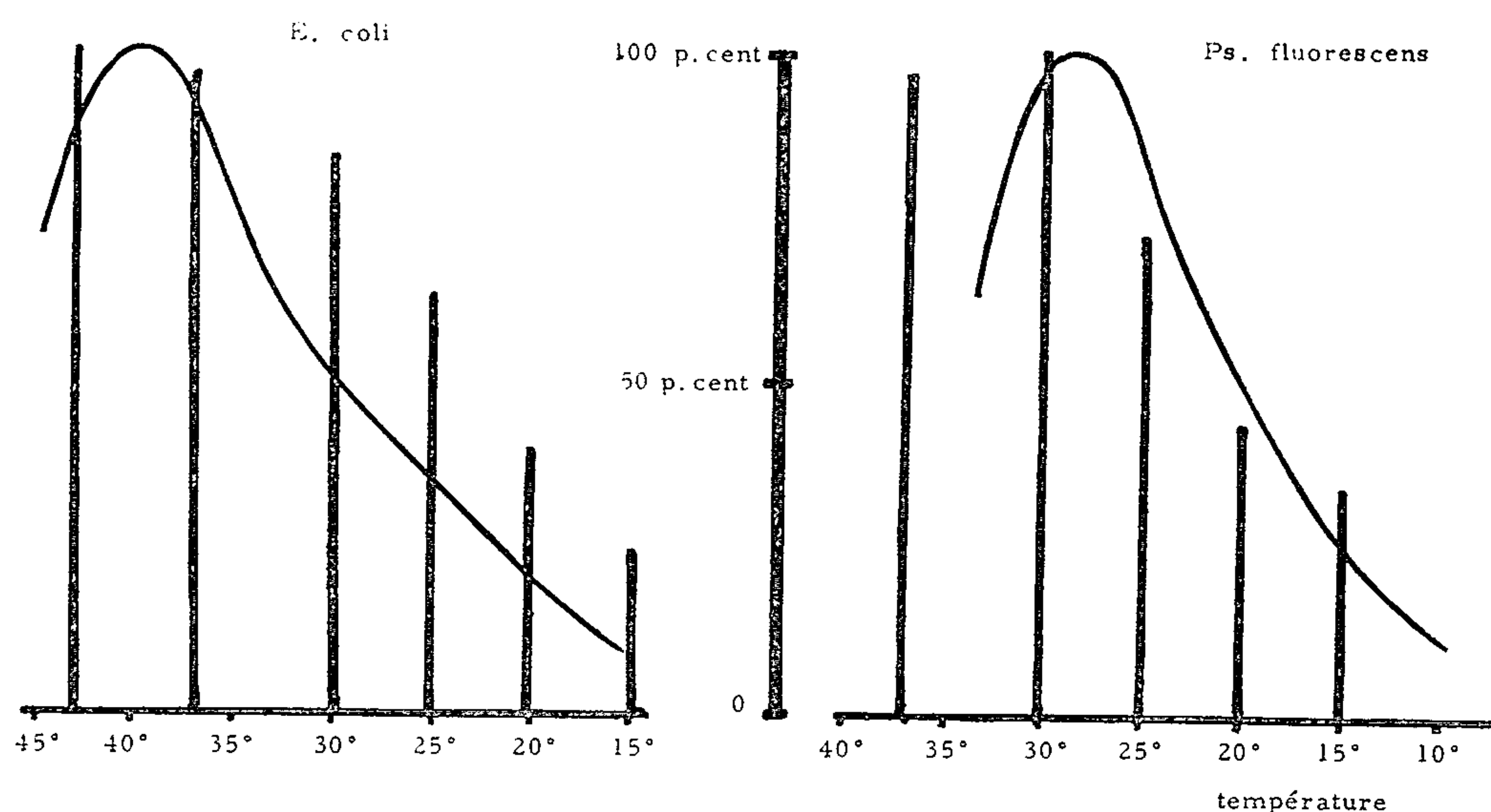


Fig. 1. — Les courbes représentent les taux de croissance relatifs au taux maximum, les droites l'activité bactéricide relative; ces droites sont proportionnelles aux angles de pente des droites exprimant le logarithme du pourcentage de bactéries survivantes en fonction du temps de contact avec les HA.

1. Nous avons d'abord déterminé si les enveloppes cellulaires isolées étaient capables de fixer les HA; les parois préparées selon Weidel (3), et les membranes, par lyse des sphéroplastes-pénicilline, fixent les histones aussi bien à 4° qu'à 37°C; les dosages des HA libres sont effectués par mesure de leur activité bactéricide après dilutions convenables. L'action

des HA sur les bactéries vivantes ou tuées par exposition au rayonnement ultraviolet permet de faire une étude quantitative résumée dans le tableau I; on constate que, dans tous les cas, il y a fixation de 150 μg d'HA, quelle que soit la température; cette fixation paraît correspondre à la réaction non spécifique des HA avec diverses protéines, les parois ou les membranes isolées; elle a lieu à 4°C et n'a pas d'effet léthal. Par contre, à 37°, les bactéries sont tuées et la quantité de HA fixée est sensiblement double; cette deuxième réaction, léthale, semble spécifique des bactéries dont les systèmes enzymatiques sont actifs.

2. Pour préciser ce point, il fallait savoir si l'activation des HA était uniquement le fait de l'élévation de la température, ou si elle était liée à la température optimale de croissance; en effet le taux de croissance nous a semblé être un témoin convenable de l'activité métabolique globale de la bactérie à une température déterminée. Les courbes de la figure 1 montrent les variations du taux de croissance, en fonction de la température, pour deux souches bactériennes : l'une mésophile, l'autre psychrophile; les droites sont proportionnelles à l'activité bactéricide aux différentes températures. Pour la souche psychrophile, l'effet léthal est maximal dès 30°, tandis qu'il ne l'est qu'à 40°C pour la souche mésophile : enfin la concentration 200 fois bactéricide n'a aucune action à 4°C sur l'une ou l'autre souche. La fixation des HA provoquant la mort cellulaire semble donc étroitement liée à l'activité métabolique des bactéries.

TABLEAU I.

(Les suspensions bactériennes sont mises en contact durant 1 h avec 400 μg de HA aux températures indiquées.)

	5.10⁸ cellules vivantes.		5.10⁸ cellules tuées par rayonnement ultraviolet.
Température (°C).	Bactéries survivantes.	Histones fixées (μg).	Histones fixées (μg).
37	0	320	152
4	$4{,}6.10^8$	148	152

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) J. GUILLAUME, J. C. DERIEUX et R. OSTEUX, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1070.

(2) J. GUILLAUME, J. C. DERIEUX et R. OSTEUX, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1942.

(3) W. WEIDEL, *Z. Naturforsch*, 6 *b*, 1951, p. 251.

(Institut Pasteur de Lille et Service de Biochimie pharmaceutique de la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Lille.)

VIROLOGIE. — *Acide désoxyribonucléique infectieux extrait de cultures de cellules de rein de Singe Babouin infectées par le virus* SV 40. Note (*) de MM. **Michel Boiron, Claude Paoletti, Marc Thomas, Jean-Pierre Rebière** et **Jean Bernard**, présentée par M. Léon Binet.

A partir de cultures de cellules de rein de Babouin (*Papio papio*) infectées par le virus vacuolisant SV 40, la méthode de Kirby modifiée a permis d'extraire un ADN qui, inoculé à des cultures du même type non infectées, donne naissance à un virus présentant les caractéristiques de SV 40.

Le virus SV 40 contamine à l'état latent les cultures de rein de *Macacus rhésus* ([1]) et détermine un effet cytopathogène lorsqu'il est cultivé sur cellules de rein de *Cercopithecus æthiops, Erythrocebus patas* et *Papio papio* ([2]).

Il se multiplie dans le noyau, au niveau duquel des particules virales en grand nombre sont visibles au microscope électronique ([3]), ([4]) et où il détermine des lésions nucléaires et nucléolaires importantes. Sa morphologie et sa localisation sont proches de celles du virus S. E. polyome. Ces faits donnent à penser que le virus SV 40 est un virus à acide désoxyribonucléique (ADN). Nous avons donc tenté d'extraire des cellules de rein de Singe infectées par SV 40 l'ADN et d'en prouver le pouvoir infectieux sur des cultures de première explantation.

Matériel et méthodes. — L'expérience est faite sur des cultures de cellules de première explantation de rein de Babouin (*Papio papio*) ([5]). Les cellules, au nombre de 2.10^5 par millilitre, sont réparties en boîtes de Roux de 1 l et poussent sur un milieu composé de 45 % de solution de Hanks, 45 % de milieu 199 modifié par l'Institut Pasteur, 10 % de sérum de veau. Après 7 jours, ce milieu est remplacé par un milieu identique, sans sérum de veau, servant à l'entretien.

Le virus SV 40 utilisé ([6]) titre 10^8 DL_{50} par millilitre environ, sur cellules de rein de Babouin. L'inoculum est de 1 ml par boîte de Roux, huit boîtes de Roux sont inoculées par expérience.

Au bout d'une semaine environ, la moitié des cellules présente un effet cytopathogène. On ajoute alors au milieu 18 g par litre de citrate trisodique. Les flacons sont congelés à — 78°C puis décongelés. Les débris cellulaires sont centrifugés 1 h 30 mn à 140 000 *g*.

L'extraction de l'ADN est réalisée selon la méthode de Kirby ([7]) modifiée par Weil ([8]).

Le culot cellulaire est repris dans une solution de PAS à 6 % dans un tampon phosphate 0,02 M d'éthylènediamine-tétracétate (EDTA) 5.10^{-4} M, pH 7,3.

Après broyage au « Turrax » 10 s à 4°C, il est ajouté goutte à goutte à la suspension obtenue un égal volume d'une solution de phénol fraîchement distillé, à 80 % dans le tampon phosphate-E.D.T.A. précédemment signalé. Après trois agitations mécaniques, 15 mn à 20°C, puis centrifugation 15 mn à 10 000 *g*, le surnageant est lavé huit fois à l'éther éthylique froid, exempt de peroxydes. L'éther est éliminé par l'azote.

Enfin la préparation est ultracentrifugée 1 h à 140 000 *g*.

Les principales séries expérimentales sont :

1° acide nucléique dilué à 50 μg/ml dans un tampon phosphate 0,02 M-NaCl 0,5 M;

2° acide nucléique préalablement incubé 1 h à 20°C avec de la RNase cristallisée [9] dans un milieu identique au précédent;

3° acide nucléique préalablement incubé avec de la DNase cristallisée [9] dans un tampon phosphate 0,02 M-$MgSO_4$ 0,025 M, 1 h à 37°C, puis amené à 0,5 M en NaCl;

4° acide nucléique additionné d'antisérum de lapin anti-SV 40, dilué au 1/20e. Le milieu ainsi constitué ne contient aucune activité désoxyribonucléasique décelable.

L'inoculation des extraits phénoliques se fait sur cellules de rein de Babouin réparties en tubes à lamelles (5 à 10 tubes par série), à raison de 1 ml par tube. Le temps de contact est de 30 mn à 37°C. Après un lavage avec le milieu Hanks-199 modifié, 2 ml du même milieu sont ajoutés à chaque tube. Les effets infectieux des extraits phénoliques sont appréciés à intervalles réguliers après l'inoculation (7e, 13e et 21e jours), d'une part par la coloration des lamelles (hémalun-éosine) et recherche des lésions nucléaires et nucléolaires, d'autre part par l'inoculation des surnageants à des cultures non infectées de rein de Babouin et recherche de l'effet cytopathogène.

Les séries témoins nécessaires sont constituées (tableau, séries V à XIII).

Résultats. — Trois expériences ont été réalisées dont les résultats figurent dans le tableau.

L'inoculation des liquides surnageants, dont nous n'avons le résultat que pour la troisième expérience, a donné des résultats strictement parallèles à ceux de la lecture des lamelles.

Il est donc certain que l'extrait phénolique réalisé à partir de cellules rénales infectées par SV 40 est infectieux pour ces mêmes cellules. Il ne s'agit pas d'une contamination virale (rendue peu probable par l'ultracentrifugation préalable des préparations), car l'antisérum ajouté n'empêche pas l'apparition des lésions. Il s'agit probablement d'un ADN puisque l'effet infectieux est inhibé sélectivement par la DNase. Les lésions cellulaires obtenues reproduisent celles du virus SV 40 [10].

Une étude plus approfondie de ce phénomène est en cours.

Séries expérimentales.	1re expérience, lecture au 7e jour après inoculation.	2e expérience, lecture au 13e jour après inoculation.	3e expérience, lecture au 21e jour après inoculation.
I. Extraits phénoliques de cellules rénales infectées par SV 40....	+	+	+ +
II. Id. + DNase..................	o	o	o
III. Id. + RNase..................	+	+	+ +
IV. Id. + Antisérum...............	+		
V. Extraits phénoliques de cellules rénales non infectées par SV 40.	o	o	o
VI. Id. + DNase................	o		o
VII. Id. + RNase..................			o
VIII. Virus SV 40..................	+	+ +	+ + + +
IX. Virus + Antisérum............	o		
X. ClNa o,5 M (*)................		o	o
XI. DNase (*)....................			o
XII. RNase (*).....................			o
XIII. Cellules seules...............	o	o	o

Lecture des lamelles colorées :

+, noyau très augmenté de volume, chromatine en mottes, nucléole spongiforme;

+ +, inclusions intranucléaires et éosinophiles très nettes entourées d'un halo clair;

+ + +, énormes inclusions intranucléaires et éosinophiles occupant pratiquement tout le noyau.

(*) Survie cellulaire non modifiée.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) B. H. Sweet et H. R. Hilleman, *Proc. Exp. Biol. Med.*, 105, 1960, p. 420-427.

(2) G. D. Hsiung et W. H. Gaylord, *J. Exp. Med.*, 114, 1961, p. 975-986.

(3) W. H. Gaylord et G. D. Hsiung, *J. Exp. Med.*, 114, 1961, p. 987-996.

(4) P. Tournier, N. Granboulan et W. Bernhard, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2283.

(5) Suspension de cellules trypsinisées fournies par le Service des Virus de l'Institut Pasteur de Paris.

(6) Confié par C. Chany à partir d'une souche que lui avait adressée M. Hilleman.

(7) K. S. Kirby, *Bioch. J.*, 66, 1957, p. 495.

(8) R. Weil, *Virology*, 14, 1961, p. 46.

(9) Worthington Laboratories.

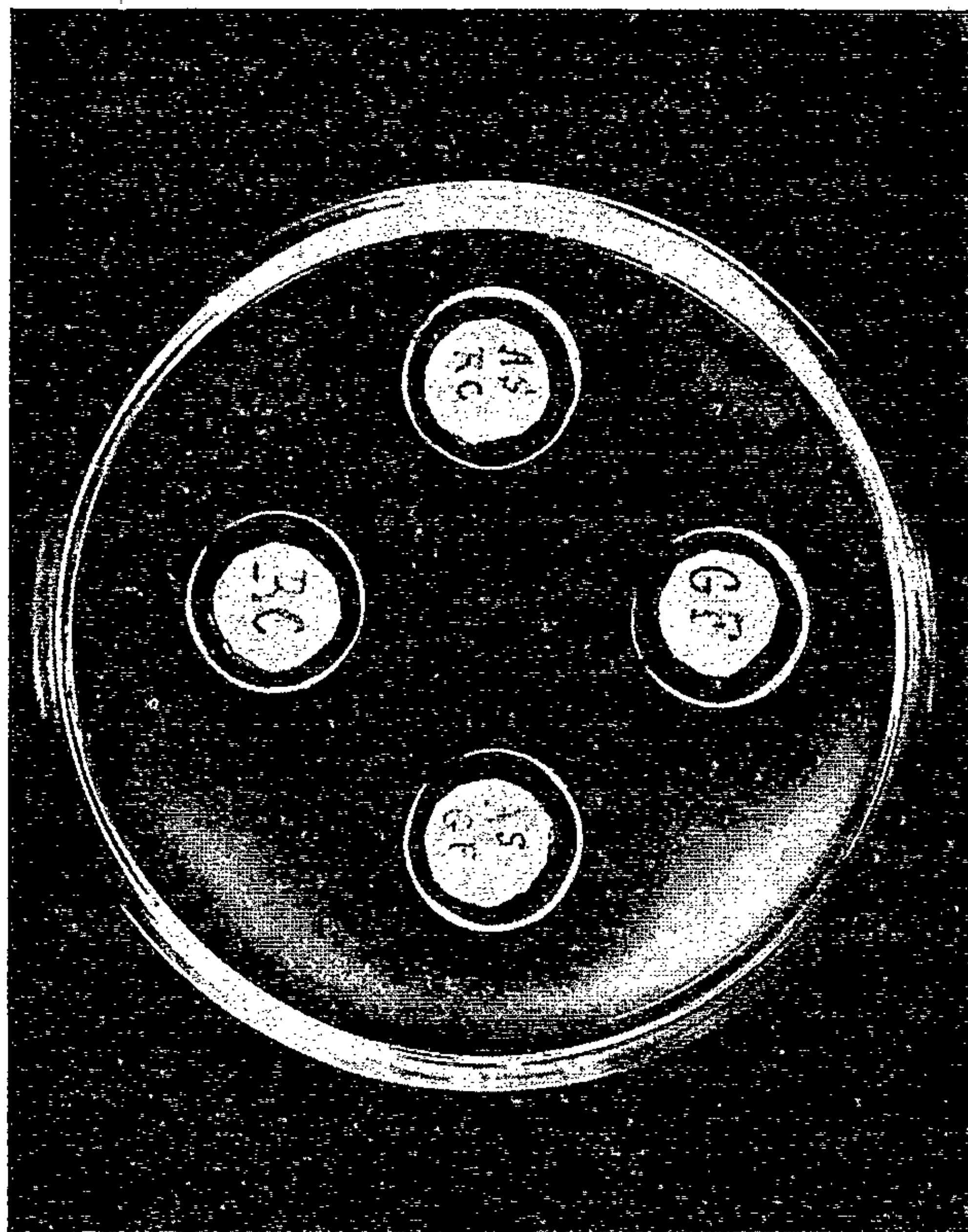
(10) Pendant la rédaction de cette Note, nous avons pris connaissance d'une communication de P. Gerber, *Virology*, 16, 1962, p. 96-97, dont les résultats sont parallèles aux nôtres.

(*Laboratoire d'Hématologie expérimentale,*
Institut de Recherches sur les Leucémies, Hôpital Saint-Louis, Paris, 10e
et *Institut Gustave-Roussy, Villejuif, Seine, Unité de Biochimie.*)

IMMUNOCHIMIE. — *Étude immunochimique du sérum de rats d'élevage stérile.* Note (*) de MM. **Michel Gleye**, **Edmond Sacquet** et **Georges Sandor**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les γ-globulines que contient le sérum de rats adultes d'élevage stérile, ont une mobilité électrophorétique élevée.

L'étude immunochimique du sérum d'animaux élevés stérilement fait encore défaut à notre connaissance. Il a été simplement confirmé à plusieurs reprises depuis les travaux de Thorbecke et de ses collègues (1) que le sérum de ces animaux a une teneur relativement faible en γ-globulines électrophorétiques. L'étude immunochimique présente du sérum de rats élevés stérilement, apporte des précisions à ce sujet.



Cliché I. — Comparaison immunochimique entre le sérum du rat « stérile » et les sérum du rat « naturel ».
(Méthode d'Ouchterlony.)

Godet *du haut* : sérum anti-rat « naturel » saturé de sérum de rat « naturel »;
» *du milieu, à gauche* : sérum du rat « naturel »;
» *du milieu, à droite* : sérum du rat « stérile »;
» *du bas* : sérum anti-rat « naturel » saturé de sérum de rat « stérile ».

A un examen approfondi on découvre entre les deux godets du milieu et le godet du bas un très faible trait de précipitation continu.

Nous avons utilisé des rats adultes obtenus par élevage stérile dans le Centre de Sélection des Animaux de Laboratoire du C. N. R. S. Leur sérum a été étudié, et par l'immunoélectrophorèse et par la méthode d'Ouchterlony, à l'égard du sérum de lapin antisérum de rat élevé de façon naturelle.

Sur le cliché I nous avons reproduit les résultats de l'épreuve de saturation effectuée par le sérum de rat « stérile » à l'égard du sérum anti-« rat naturel ». Nous voyons que si tous les antigènes sériques sont



Cliché II. — Immunoélectrophorégramme du sérum de rat naturel et du sérum de rat « stérile » à l'égard du sérum anti-rat « naturel ».
En haut : sérum de rat « naturel »; *en bas* : sérum de rat « stérile ».
Représentation schématique de l'immunoélectrophorégramme dans le domaine des mobilités réduites.

bien présents dans le sérum du rat « stérile », l'un d'eux n'est présent qu'en très faible quantité. En effet, un trait peu accusé apparaît tardivement entre le godet contenant le sérum anti- « rat naturel » saturé par le sérum du rat « stérile », d'une part, et les godets contenant soit le sérum du rat « stérile », soit le sérum du rat « naturel » d'autre part; donc un complexe : antigène-anticorps, soluble en présence d'un grand excès d'anticorps, a diffusé à partir du godet contenant l'antisérum saturé [*voir* la publication de deux d'entre nous (²)].

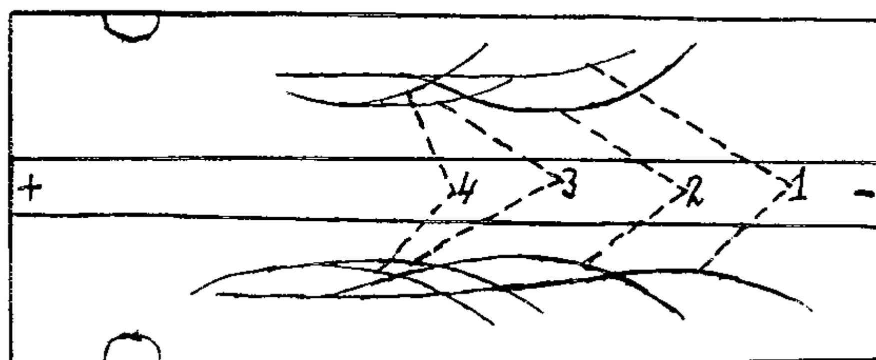


Fig. 3.
1, γ-globulines; 2, β-globuline; 3 et 4, β- ou α_2-globulines.

On conclurait d'un examen superficiel du diagramme immunoélectrophorétique (cliché II) que les γ-globulines sont totalement absentes du sérum de rat « stérile ». Mais une étude plus approfondie prouve que seul fait défaut le composant de mobilité électrophorétique relativement réduite des γ-globulines. On dénombre, en effet, vers la cathode, quatre composants tout autant dans le sérum du rat « stérile » que dans le sérum du rat « naturel »; trois de ces traits reviennent à des β- et α_2-globulines

et sont faciles à identifier dans les deux types de sérum également; le quatrième trait seul diffère : sa mobilité électrophorétique caractéristique des γ-globulines dans le cas du sérum du rat « naturel », est, au contraire, du domaine des β-globulines dans le cas du sérum de rat « stérile » (*fig.*). Il y a lieu de croire que le composant en faible quantité, décelée par la méthode d'Ouchterlony, est précisément cette γ-globuline amputée de ses composants « lents ».

D'intéressants problèmes se posent au sujet du fait relevé dans ce travail. On peut se demander, en particulier, si les γ-globulines de vitesse cataphorétique élevée qui seules persistent chez les animaux stérilement élevés, ne résultent pas d'une synthèse de base, indépendante de stimulus antigéniques.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) G. J. THORBECKE, H. A. GORDON, B. WOSTMANN et J. A. REYNIERS, *J. infect. Diseases*, 101, 1957, p. 237.

(2) G. SANDOR et M. GLEYE, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 725.

IMMUNOCHIMIE. — *Étude immuno-électrophorétique des estérases du foie de Poulet adulte et embryonnaire.* Note (*) de M. **Yvon Croisille**, présentée par M. Robert Courrier.

L'analyse immuno-électrophorétique permet de révéler deux estérases électrophorétiquement et immunochimiquement différentes dans l'extrait de foie de Poulet adulte. L'une d'entre elles peut être résolue en une famille de protéines de mêmes caractères immunochimiques, mais de mobilités électrophorétiques différentes. Toutes les deux sont présentes dans le foie de l'embryon de 6 jours et demi.

Au cours de ces dernières années les méthodes d'électrophorèse, et notamment l'électrophorèse en gel d'amidon, ont été de plus en plus utilisées pour étudier la distribution des enzymes dans les organes de différentes espèces animales. Mais il n'apparaît pas toujours clairement si les bandes observées correspondent à des enzymes spécifiquement liées aux organes plutôt qu'au sérum ou aux globules sanguins. De plus, dans les études effectuées en gel d'amidon, la question se pose de savoir si les protéines de même activité enzymatique mais de mobilités différentes représentent des degrés différents de polymérisation de la même espèce moléculaire, ou s'il y a plusieurs espèces moléculaires possédant la même activité enzymatique.

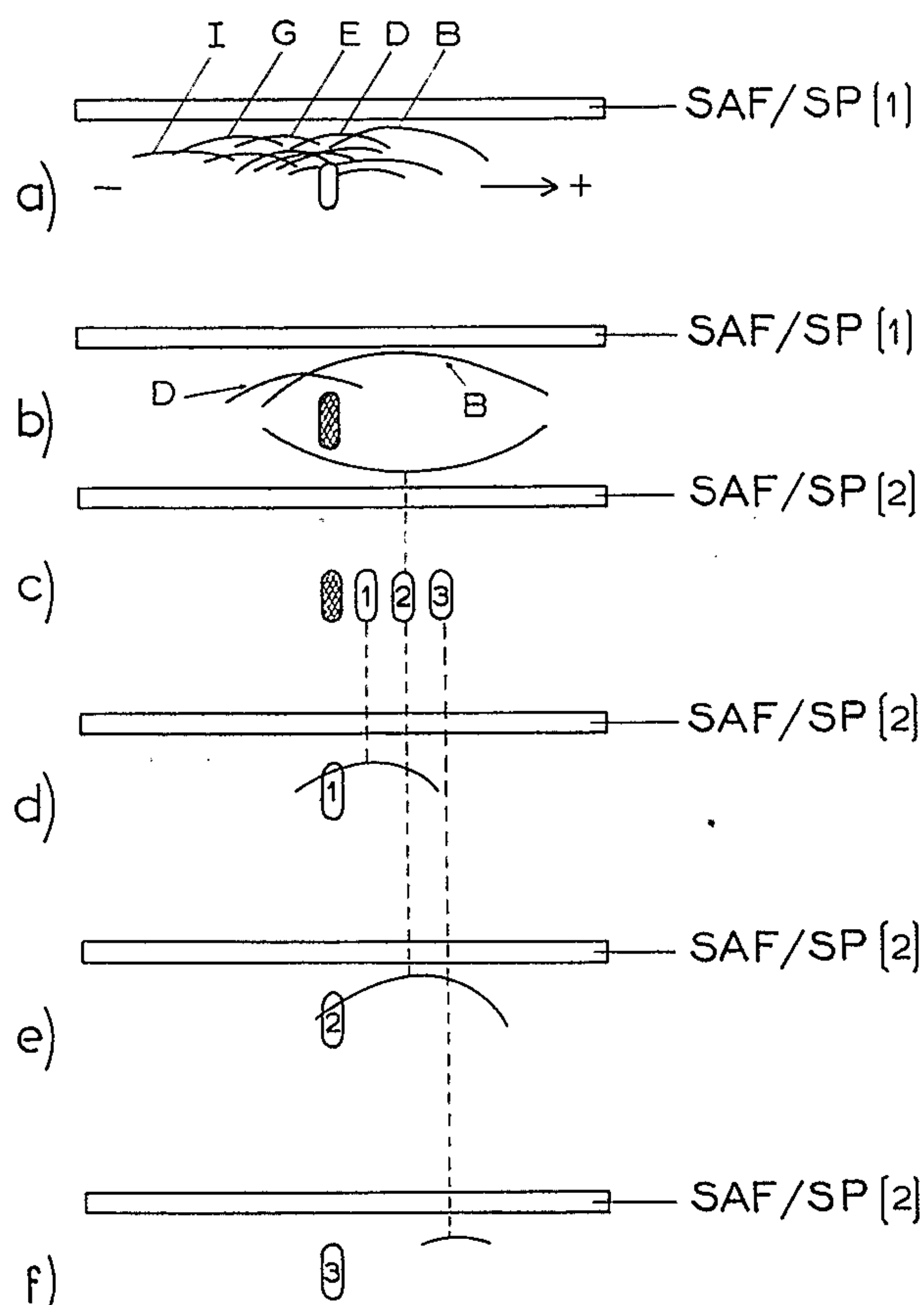
Au cours d'un travail antérieur ([1]) la méthode d'immuno-électrophorèse ([2]) nous a permis de révéler, à l'aide d'un sérum anti-foie de Poulet adulte, l'existence de 16 constituants différents dans un extrait de foie de Poulet adulte. Absorbé par le sérum de Poulet adulte, le sérum anti-foie (SAF/SP), ne réagit plus qu'avec 12 constituants (*fig.* 1 *a*). L'extrait de globules sanguins ne donne aucune réaction avec SAF/SP. Donc les 12 constituants peuvent être considérés comme liés aux organes. D'autres recherches ([3]) ont précisé que sept d'entre eux sont spécifiquement liés au foie, alors que les cinq autres sont présents dans d'autres organes.

Étant donné la possibilité d'appliquer les réactions de caractérisation histochimiques et enzymatiques directement aux précipités immunochimiques dans un gel ([4]), nous avons employé certaines de ces réactions afin de pouvoir donner une meilleure définition des constituants révélés par l'analyse immuno-électrophorétique.

L'incubation des plaques d'immuno-électrophorèse dans l'acétate de β-naphtyle révèle que deux constituants du foie (B et D) possèdent une activité estérasique (*fig.* 1 *b*). Les lignes de précipitation correspondant à ces deux constituants se croisent; donc les deux estérases représentent deux espèces moléculaires immunochimiquement différentes. Elles ne sont pas spécifiquement liées au foie et peuvent être trouvées dans d'autres organes tels que le rein, le testicule et le cerveau. Par contre, elles ne sont

jamais présentes dans le sérum ni dans des extraits de globules sanguins. Toutes les deux sont détectables dans l'extrait de foie d'embryon de Poulet de 6 jours et demi d'incubation.

Différentes études immunochimiques montrent que les deux estérases sont spécifiques de la classe des Oiseaux. L'estérase B existant chez le Canard, seule l'estérase D est spécifique de l'espèce Poulet, ou au moins de l'ordre des Gallinacées.



(*a*) Analyse immuno-électrophorétique d'un extrait de foie de Poulet adulte en présence de l'antisérum homologue préalablement absorbé par du sérum de Poulet adulte (SAF/SP). Douze constituants sont révélés (gélose : 1 %; tampon véronal : $\mu = 0,05$, pH 8,2; potentiel : 4-5 V/cm; durée : 3 h 30 mn; plaques 22 × 15 ou 22 × 5 cm).
(*b*) Immuno-électrophorèse de l'extrait de foie de Poulet adulte en présence de deux immunsérums préparés sur des lapins différents et absorbés par le sérum de Poulet adulte. Plaque incubée dans l'acétate de β-naphtyle pour caractériser les estérases. SAF/SP_1 révèle les deux estérases B et D; SAF/SP_2 ne révèle que B (durée de l'électrophorèse : 5 h).
(*c*) Schéma du découpage de trois tranches dans la zone de mobilité B après électrophorèse simple en gélose.
(*d*), (*e*), (*f*) Immuno-électrophorèses des trois tranches en présence de SAF/SP_2.

En comparaison avec les résultats de Grabar [5] concernant les γ-globulines sériques, la grande extension de l'arc B après 5 h d'électrophorèse nous a suggéré que cette ligne de précipitation pourrait correspondre à une famille de protéines de mêmes propriétés immunochimiques, mais de

mobilités électrophorétiques différentes. Pour vérifier cette éventualité, nous avons d'abord effectué une électrophorèse simple pendant 5 h. Cette première électrophorèse terminée, nous avons découpé trois tranches dans le gel autour de la zone de mobilité moyenne de B. Pour définir cette zone on dresse, sur une parallèle à l'axe de migration, la perpendiculaire passant par le sommet de l'arc B (*fig.* 1 *c*). Chaque tranche est soumise à une analyse immuno-électrophorétique. Après révélation par un sérum anti-foie et incubation dans l'acétate de β-naphtyle, on voit que les constituants de chaque tranche donnent un arc différant par sa mobilité moyenne (*fig.* 1 *d*, *e* et *f*). Il y a donc une microhétérogénéité dans la famille de protéines B qui ont les mêmes propriétés immunochimiques et la même activité enzymatique.

Jusqu'ici l'identité des constituants adultes et embryonnaires, révélés par un sérum anti-organe adulte, a été basée sur le fait qu'ils ont la même mobilité électrophorétique, le même coefficient de diffusion dans le gel et les mêmes propriétés immunochimiques ([5]). La possibilité de caractériser certaines protéines par leur activité enzymatique apporte une preuve supplémentaire en faveur de l'identité des constituants révélés dans différents extraits aux différents stades.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) Y. Croisille, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1712.

(2) P. Grabar et C. A. Williams, *Biochim. Biophys. Acta*, 17, 1955, p. 67-74.

(3) Y. Croisille, *J. Emb. Exp. Morph.*, 8, 1960, p. 216-225; *Pathologie et Biologie*, 9, 1961, p. 253-264.

(4) J. Uriel, dans *Analyse Immuno-électrophorétique* par P. Grabar et P. Burtin, Masson, Paris, 1960, p. 33-56.

(5) P. Grabar, *Congrès international de Biochimie*, Bruxelles, 1956, p. 37.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C.N.R.S.*)

A 15 h 55 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité des recherches spatiales, la délégation française à l'Assemblée générale du **Comité Spécial des Recherches spatiales** (**COSPAR**) qui aura lieu à Washington, du 30 avril au 9 mai 1962, est ainsi composée :

M. **Pierre Tardi**, membre de l'Académie, Délégué national; MM. **Robert Aubinière**, **Pierre Auger**, **François Barlier**, **Michel Bignier**, **Jacques-Émile Blamont**, **Marie de Coligny**, **Pierre Contensou**, **François du Castel**, **Léopold Facy**, **André Fréon**, **Guy Israël**, **Jean Kovalevski**, **André Lebeau**, **Jean-Pierre Legrand**, Mlle **Lise Lory**, MM. **Bruno Morando**, **Paul Muller**, Mme **Charlotte Pecker**, MM. **Jean-Claude Pecker**, **Jean Rösch**, **Evry Schatzman**, **Jean-Louis Steinberg**, Mme **Arlette Vassy**, MM. **Étienne Vassy**, **François Violette**, **Paul Weber**.

M. **Maurice Roy**, Membre de l'Académie des sciences, assistera également à l'Assemblée générale comme Membre du Bureau de COSPAR et représentant de l'Union internationale de mécanique pure et appliquée.

La séance est levée à 16 h 15 m.

L. B.



ERRATA.

(*Comptes rendus* du 5 février 1962.)

Note présentée le 29 janvier 1962, de MM. *Paul Raccah* et *Pierre Vallet*, Sur quelques propriétés thermodynamiques de la wüstite, solution solide strictement régulière de fer et d'oxygène :

Page 1038, 3e ligne en remontant, équation (4), *au lieu de*

$$\log \gamma = \frac{1}{4A}(x^2 - x_0^2) + \log(1 + x),$$

lire

$$\log \gamma = -\frac{1}{4A}(x^2 - x_0^2) + \log(1 + x).$$

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1962.

(*Suite.*)

Œuvres de Camille Jordan, publiées sous la direction de Gaston Julia, par Jean Dieudonné. Tomes I et II. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 2 vol. 24 cm (présenté par M. Gaston Julia).

Comité consultatif pour les étalons de mesure des radiations ionisantes auprès du Comité international des poids et mesures, 2e Session, 1960, 22-23 septembre. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 fasc. 22 cm (présenté par M. André Danjon).

Comptes rendus des séances de la Onzième conférence générale des poids et mesures, Paris, 11-20 octobre 1960. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 fasc. 32 cm (présenté par M. André Danjon).

Traité de zoologie, Anatomie, Systématique, Biologie, sous la direction de Pierre-P. Grassé. *Plathelminthes, Mésozoaires, Acanthocéphales, Némertiens.* Tome IV, Premier fascicule. Paris, Masson, 1961; 1 vol. 25 cm.

Cahiers d'audio-phonologie. Message et phonétique. Introduction à l'étude acoustique et physiologique du phénomène, par Jean-Claude Lafon. Avant-propos de Pierre Mounier-Kuhn. Préface de Georges Straka. Paris, Presses universitaires de France, 1961; 1 vol. 24 cm.

Monographie de chimie physique. *Spectroscopie infrarouge.* I. *Vibrations moléculaires*, par Pierre Barchewitz. Préface d'Yvette Cauchois. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 vol. 24,5 cm.

Conseil international des Unions scientifiques. Union géodésique et géophysique internationale. Association de séismologie et de physique de l'intérieur de la terre. *Comptes rendus des séances de la douzième conférence réunie à Helsinki du* 25 *juillet au* 6 *août* 1960, par Markus Båth. Strasbourg, Müh-Le Roux, 1961; 1 vol. 24 cm.

Codigo de nomenclatura estratigrafica elaborado por la Comision americana de nomenclatura estratigrafica, por Manuel Alvarez Jr et Carl Fries Jr. Mexico, 1961; 1 fasc. 23 cm.

Académie des sciences de l'U. R. S. S. Comité de géodésie et géophysique. *Soobchtchenie o nautchnykh rabotakh po seismologii i fizike nedr zemli* 1957-1959 *gg.* (Communication des travaux scientifiques sur la séismologie et la physique de l'intérieur de la terre) présenté à l'Association internationale de séismologie et physique de l'intérieur de la terre pour la XIIe Assemblée générale de l'Union géodésique et géophysique internationale. Moscou, 1960; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Illustrated handbook of Japanese paleogene molluscs, by Katura Oyama, Atsuyuki Mizuno et Toru Sakamoto. Geological survey of Japan, 1960; 1 vol. 26 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 MARS 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

NOTICES HISTORIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

M. **Pierre Lépine** dépose sur le Bureau de l'Académie une *Notice sur la vie et les travaux* de son prédécesseur **Maurice de Broglie** (1875-1960). Cette Notice sera imprimée dans le Recueil des *Notices et Discours*.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont adressés en hommage à l'Académie :

— par M. **Selman Waksman**, le volume III : *Antibiotics of actinomycetes*, de son livre : *The actinomycetes*, écrit en collaboration avec M. Hubert A. Lechevalier ;

— par M. **Nil Ratan Dhar**, un volume : *New conceptions in biochemistry* et une collection de tirages à part de ses travaux de pédologie.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **René Souèges** :

Pierre Crété. *Précis de botanique.* Tome I : *Morphologie et reproduction des plantes vasculaires. Systématique des cryptogames vasculaires et des gymnospermes.* Tome II : *Systématique des angiospermes.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Inauguration de l'aérogare d'Orly. *L'aéroport de Paris présente la nouvelle aérogare d'Orly. Allocutions de M. Pierre Boursicot et de M. Robert Buron, prononcées le 24 février* 1961.

2° *Un savant méconnu : Gilles Personne de Roberval* (1602-1675). *Son activité intellectuelle dans les domaines mathématique, physique, mécanique et philosophique*, par Léon Auger.

3° Henri Bouasse. *Compléments de dynamique des fluides et d'acoustique. Œuvres inédites. Préface* de G. F. Herrenden Harker. Tome premier.

4° Institut national des sciences et techniques nucléaires. *Amélioration des méthodes de spectrométrie des neutrons rapides*, par Francis Cambou (Thèse, Paris).

5° Commissariat à l'énergie atomique. *Contribution à l'étude de l'initiation de la détonation par choc dans les explosifs solides*, par CLAUDE FAUQUIGNON (Thèse, Paris).

6° Id. *Contribution à l'étude des réactions de l'hexafluorure d'uranium avec quelques halogénures métalliques*, par MICHEL MICHALLET (Thèse, Lyon).

7° Académie nationale de Metz. *Commémoration du bicentenaire*, 10, 11 *et* 12 *juin* 1960.

8° *Ciba Foundation symposium on tumour viruses of murine origin.*

9° Academia Republicii populare romîne. *Fauna Republicii populare romîne. Reptilia* (*Testoase, Şopîrle, Şerpi*). Volumul XIV. Fascicula 2 de ION E. FUHN şi ŞTEFAN VANCEA.

10° I. NICOLAU, N. GHIŢĂ, MIRIAM BERCOVICI, V. BUCŞA şi RUXANDRA GHIA-GANE. *Reumatismul infantil. Boala Bouillaud-Sokolski.*

11° E. BĂDĂRĂU şi M. GRUMĂZESCU. *Bazele acusticii moderne.*

12° N. TIPEI, V. N. CONSTANTINESCU, AL. NICA, O. BIŢĂ. *Lagăre cu alunecare.* (*Calcul, projectare, ungere*).

13° V. VISARION. *Elemente pentru calculul plăcilor curbe subtiri elastice.*

14° J. REICHEL. *Tehnologia colorantilor antrachinonici.*

15° LUIS F. LEROY Y GALVEZ. *La Universidad de La Habana. Sintesis historica. El escudo de la Universidad. Su simbolismo.*

16° Académie des sciences du Kazakstan. *Troudy astrofizitcheskogo institouta.* Tom I (*Travaux de l'Institut d'astrophysique*).

PRÉSENTATIONS, DÉLÉGATIONS DÉSIGNATIONS

Dans la formation d'une liste de candidats à la Chaire de Radioélectricité du Conservatoire National des arts et métiers, pour la première ligne, M. *Michel Bernard* obtient 48 suffrages contre 2 à M. *François Valentin.*

Pour la seconde ligne, M. *François Valentin* obtient 47 suffrages.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation Nationale comprendra :

En première ligne...... M. **MICHEL BERNARD.**
En seconde ligne........ M. **FRANÇOIS VALENTIN.**

M. **GASTON DUPOUY** est désigné pour faire une lecture dans la séance publique solennelle des cinq Académies, le 25 octobre 1962.

Sont désignés pour représenter l'Académie.

— à l'inauguration du monument qui sera élevé à la mémoire d'**ÉDOUARD BRANLY** dans le Jardin du Luxembourg, à Paris, le 24 mars 1962 : M. **ARMAND DE GRAMONT**;

— à la Cérémonie qui aura lieu à Rumigny, Ardennes, le 30 juin 1962, à l'occasion du deuxième centenaire de la mort de l'Abbé **NICOLAS-LOUIS DE LA CAILLE** : M. **ANDRÉ DANJON.**

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur un ensemble complet de foncteurs primitifs indépendants pour le calcul propositionnel trivalent lequel constitue son propre trial.* Note (*) de M. **Alan Rose**, présentée par M. Louis de Broglie.

Il a été démontré dernièrement (¹) que si $m \geqq 4$ les foncteurs primitifs F, $S_1, \ldots, S_m$ forment un ensemble complet de foncteurs connectifs indépendants pour le calcul propositionnel à m valeurs lequel constitue son propre m-al. L'objet de cette Note est de démontrer que ce résultat est également valable pour le cas $m = 3$.

Pour démontrer que les foncteurs primitifs sont indépendants et que l'ensemble de ces foncteurs constitue son propre trial on procède exactement comme dans la première Note. Considérons maintenant la saturation fonctionnelle du système. Nous donnons les définitions

$$V_2P =_{df} S_3S_1P, \qquad V_3P =_{df} S_1S_2P, \qquad NP =_{df} FPV_2P,$$
$$GPQ =_{df} S_3FPQ, \qquad MP =_{df} GV_3PP, \qquad HPQ =_{df} FPMQ.$$

Ainsi les tableaux de valeurs pour les foncteurs V_2, V_3, N, G, M, H sont tels qu'on les montre ci-dessous.

GPQ (P \ Q)	1	2	3	V_2P	V_3P	NP	MP
1	1	2	2	2	3	3	2
2	2	2	1	2	3	2	1
3	2	1	2	2	3	1	2

HPQ (P \ Q)	1	2	3
1	3	1	3
2	2	3	2
3	1	2	1

Nous donnons ensuite les définitions

$$LPQ =_{df} FGPQHPQ, \qquad M^*P =_{df} FS_2S_3PP, \qquad J_1P =_{df} M^*S_3P,$$
$$J_2P =_{df} S_2S_1P, \qquad J_3P =_{df} NS_2P, \qquad UPQ =_{df} LJ_1PQ.$$

Donc les tableaux de valeurs pour les foncteurs L, M^*, J_1, J_2, J_3, U sont tels qu'on les montre ci-dessous.

LPQ (P \ Q)	1	2	3	M^*P	J_1P	J_2P	J_3P
1	2	3	1	1	1	3	3
2	2	1	3	3	3	1	3
3	3	3	3	2	3	3	1

UPQ (P \ Q)	1	2	3
1	2	3	1
2	3	3	3
3	3	3	3

Nous donnons enfin les définitions.

$$S_{13}PQ =_{df} UPUPUPQ, \qquad S_{12}PQ =_{df} M^*UPNQ,$$
$$S_{ij}PQ =_{df} S_{1j}J_iPQ \qquad (i = 2, 3;\ j = 2, 3).$$

(*) Séance du 19 février 1962.

(¹) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1897.

ALGÈBRE. — *La forme générale des structures algébriques résiduées.* Note (*) de M. **Thomas Scott Blyth**, présentée par M. Jean Leray.

Dans ce travail, qui constitue une partie d'un projet de thèse, nous nous proposons de trouver la forme générale, en tant qu'ensemble ordonné, des groupoïdes résidués. Dans une seconde publication, nous obtiendrons des résultats supplémentaires concernant en particulier les demi-groupes.

1. Nous savons ([1]) que chaque ensemble partiellement ordonné peut être représenté par un diagramme de Hasse dont l'interprétation est : $a < b$ si, et seulement si, a peut être joint à b par un trait croissant. En général, ce diagramme de Hasse sera la réunion de « parties détachées » que nous allons caractériser et auxquelles nous allons nous intéresser.

Soit $\mathcal{T}$ un ensemble partiellement ordonné quelconque. Définissons dans $\mathcal{T}$ l'équivalence suivante :

$a \equiv b\,(\mathcal{R})$ si, et seulement si, il existe un nombre fini d'éléments $a = a_1$, $a_2, a_3, \ldots, a_n = b$ de $\mathcal{T}$ tels que $a_i \not\parallel a_{i+1}$ $(i = 1, 2, 3, \ldots, n-1)$ ([2]).

Cette relation binaire est bien une relation d'équivalence et $\mathcal{T}$ est la réunion des classes de $\mathcal{T}/\mathcal{R}$, soit $\mathcal{T} = \mathcal{A} \cup \mathcal{B} \cup \mathcal{C} \cup \ldots$.

Théorème 1. — *Dans un groupoïde ordonné $\mathcal{G}$, l'équivalence $\mathcal{R}$ est compatible avec la multiplication.*

Conséquence immédiate du fait que la multiplication dans $\mathcal{G}$ est isotone.

Théorème 2. — *Si le groupoïde ordonné $\mathcal{G}$ est résidué, le groupoïde $\mathcal{G}/\mathcal{R}$ est un quasi-groupe homomorphe à $\mathcal{G}$.*

En effet, l'existence des résiduels à droite et à gauche entraîne l'existence des solutions de $\mathcal{A}\mathcal{X} = \mathcal{B}$ et $\mathcal{Y}\mathcal{A} = \mathcal{B}$, $\forall\, \mathcal{A}, \mathcal{B} \in \mathcal{G}/\mathcal{R}$. Pour démontrer l'unicité, on utilise le fait que, $\forall\, a \in \mathcal{A}$ et $\forall\, b \in \mathcal{B}$, les résiduels $b \cdot\!\!\cdot\, a$ appartiennent à la même classe $\mathcal{X}$ de $\mathcal{G}/\mathcal{R}$. Si alors $\mathcal{Z}$ est une autre classe telle que $\mathcal{A}\mathcal{Z} = \mathcal{B}$, en considérant le produit $az = b$ nous avons $z \leqq b \cdot\!\!\cdot\, a \in \mathcal{X}$. $\mathcal{R}$ étant une relation d'équivalence, $\mathcal{Z} = \mathcal{X}$.

En outre, l'application $\zeta : a \to \mathcal{A}$, où $\mathcal{A}$ est la classe de a modulo $\mathcal{R}$, est bien un homomorphisme.

Théorème 3. — *Si le demi-groupe $\mathcal{D}$ est résidué, $\mathcal{D}/\mathcal{R}$ est un groupe homomorphe à $\mathcal{D}$.*

En effet, $\mathcal{D}/\mathcal{R}$ est un demi-groupe et un quasi-groupe; c'est donc un groupe.

2. Dans tout ce qui suit, $\mathcal{G}$ désignera un groupoïde non commutatif résidué et $\mathcal{T}$ l'ensemble $\mathcal{G}$ en tant qu'ensemble partiellement ordonné.

Lemme 1. — *Étant donné un élément maximal, mais non maximum, $\bar{a}$ d'une classe $\mathcal{A}$ de $\mathcal{T}/\mathcal{R}$, il existe au moins un autre élément $a' \in \mathcal{A}$ tel que $a' \parallel a$ et $\hat{a}' \cap \hat{\bar{a}} \neq \emptyset$* ([3]).

Lemme 2. — *Si $\mathcal{G}$ contient un élément maximal $\bar{a}$, chaque élément $a' \in \mathcal{G}$ qui est tel que $\hat{a}' \cap \hat{\bar{a}} \neq \emptyset$ est nécessairement inférieur ou égal à $\bar{a}$.*

Soit $\bar{a} \in \mathcal{A}$ et considérons $\mathcal{A}\mathfrak{A} = \mathcal{B}$ avec $a \in \hat{a}' \cap \hat{\bar{a}}$. Nous avons, $\forall b \in \mathcal{B}$, $b^{\cdot}.\bar{a} \leqq b^{\cdot}.a$ et $b^{\cdot}.a' \leqq b^{\cdot}.a$. En considérant alors l'élément $b^{\star} = \bar{a}.\bar{a}$, nous avons $\bar{a} = b^{\star\cdot}.\bar{a} = b^{\star\cdot}.a$ et il en résulte que $b^{\star\cdot}.a' \leqq b^{\star\cdot}.\bar{a}$, d'où $(b^{\star\cdot}.a')\,\bar{a} \leqq b^{\star}$ et par conséquent $\bar{a} = b^{\star}.^{\cdot}(b^{\star\cdot}.a') \geqq a'$.

Lemme 3. — *Si une classe $\mathcal{A}$ de $\mathcal{G}/\mathcal{R}$ possède un élément maximal, elle possède un élément maximum.*

Conséquence immédiate des lemmes 1 et 2.

Lemme 4. — *Si une classe $\mathcal{A}$ de $\mathcal{G}/\mathcal{R}$ possède un élément maximal, elle ne possède aucune chaîne ascendante non majorée.*

D'après le lemme 3, $\mathcal{A}$ possède un élément maximum; chaque chaîne ascendante dans $\mathcal{A}$ est donc majorée.

Lemme 5. — *Si une classe $\mathcal{A}$ de $\mathcal{G}/\mathcal{R}$ possède une chaîne descendante non minorée, chaque classe de $\mathcal{G}/\mathcal{R}$ en possède aussi une au moins.*

En effet, si $a_1 \geqq a_2 \geqq a_3 \geqq \ldots$ est la chaîne descendante non minorée dans $\mathcal{A}$, $a_1.^{\cdot}x \geqq a_2.^{\cdot}x \geqq a_3.^{\cdot}x \geqq \ldots$ est une chaîne descendante non minorée, $\forall x \in \mathcal{G}$.

Lemme 6. — *Si une classe $\mathcal{A}$ de $\mathcal{G}/\mathcal{R}$ possède une chaîne ascendante non majorée, chaque classe de $\mathcal{G}/\mathcal{R}$ possède une chaîne ascendante non majorée et une chaîne descendante non minorée.*

Si $a_1 \leqq a_2 \leqq a_3 \leqq \ldots$ est la chaîne ascendante non majorée dans $\mathcal{A}$, alors, $\forall x \in \mathcal{G}$, $xa_1 \leqq xa_2 \leqq xa_3 \leqq \ldots$ est aussi une chaîne ascendante non majorée; de même, $\forall y \in \mathcal{G}$, $y.^{\cdot}a_1 \geqq y.^{\cdot}a_2 \geqq y.^{\cdot}a_3 \geqq \ldots$ est une chaîne descendante non minorée.

Lemme 7. — *S'il existe un élément maximal dans $\mathcal{G}$, chaque classe de $\mathcal{G}/\mathcal{R}$ possède un élément maximum.*

Conséquence des lemmes 3 et 6.

Lemme 8. — *Si $\mathcal{G}$ contient un élément maximal et un élément minimal, chaque classe de $\mathcal{G}/\mathcal{R}$ possède un élément maximum et un élément minimum.*

Considérons en effet $\mathcal{A}\mathcal{C} = \mathcal{B}$ avec $\bar{a}$ maximal dans $\mathcal{A}$ et $\underline{b}$ minimal dans $\mathcal{B}$. Puisqu'il existe $c\,(= \underline{b}.^{\cdot}\bar{a})$ dans $\mathcal{C}$ tel que $\bar{a}c = \underline{b}$, nous avons $ac = \underline{b}$, $\forall a \in \mathcal{A}$, puisque $\bar{a}$ est maximum dans $\mathcal{A}$ (lemme 7). Soit b' élément quelconque de $\mathcal{B}$; puisqu'il existe $a'\,(= b'^{\cdot}.c)$ dans $\mathcal{A}$ tel que $a'c \leqq b'$, nous avons $\underline{b} \leqq b'$. $\underline{b}$ est donc minimum dans $\mathcal{B}$. Il résulte alors du lemme 5 qu'il n'existe aucune chaîne descendante non minorée dans $\mathcal{G}$. Par conséquent, en vertu du lemme de Zorn chaque classe de $\mathcal{G}/\mathcal{R}$ possède des éléments minimaux, et la démonstration ci-dessus nous donne que chaque classe de $\mathcal{G}/\mathcal{R}$ possède un élément minimum.

Les lemmes 1 à 8 précédents nous donnent alors la forme générale des groupoïdes résidués que nous résumons dans le :

THÉORÈME 4. — *Si le groupoïde ordonné $\mathcal{G}$ est résidué, alors :*

ou bien 1° chaque classe de $\mathcal{G}/\mathcal{R}$ possède un élément maximum et un élément minimum;

ou bien 2° chaque classe de $\mathcal{G}/\mathcal{R}$ possède un élément maximum et aucun élément minimal;

ou bien 3° chaque classe de $\mathcal{G}/\mathcal{R}$ ne possède aucun élément maximal.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) *Voir* par exemple G. BIRKHOFF, *Lattice Theory*, p. 6.

(2) Ici $x \between y$ signifiera $x \leqq y$ ou $x \geqq y$ (« x comparable à y »); de même, $x \parallel y$ signifiera $x \nleqq y$ et $x \ngeqq y$ (« x non comparable à y »).

(3) Notation : $\hat{x} = \{ y \in \mathcal{G} ;\ y \leqq x \}$.

THÉORIE DES GROUPES. — *Sur les demi-groupes d'homomorphismes.* Note (*) de Mlle **Marie-Paule Brameret**, présentée par M. Gaston Julia.

Nous nous proposons de déterminer, dans certains cas, la structure du demi-groupe des homomorphismes appliquant un demi-groupe S dans un demi-groupe abélien.

1. Soit T un demi-groupe *commutatif*. S'il n'est pas vide, l'ensemble des homomorphismes d'un demi-groupe S dans T, muni de l'opération $(\varphi, \psi) \to \varphi\psi$, induite par celle de T et définie par

$$(\varphi\psi)(x) = \varphi(x)\psi(x) \quad \text{pour tout } x \in S$$

est un demi-groupe commutatif, qu'on désigne par $S^\star$ ou par Hom (S, T).

Soient P un idéal premier de T et I un idéal premier de S. S'il n'est pas vide, l'ensemble

$$S_I^\star = \{\psi,\ \psi \in S^\star,\ \psi(x) \in P \Leftrightarrow x \in I\}$$

est un sous-demi-groupe de $S^\star$.

On désigne par $\mathfrak{P}$ l'ensemble des idéaux premiers I de S pour lesquels $S_I^\star$ n'est pas vide. Le demi-groupe S et la partie vide $\emptyset$ seront considérés comme des idéaux premiers de S.

Les demi-groupes $S_I^\star$, $I \in \mathfrak{P}$, *réalisent une partition de* $S^\star$. Si I et J appartiennent à $\mathfrak{P}$ on a

$$S_I^\star S_J^\star \subseteq S_{I \cup J}^\star$$

et $\mathfrak{P}$ est un U-demi-treillis.

Théorème 1. — $S_S^\star$ *est un idéal de* $S^\star$, *premier si et seulement si le demi-groupe* S *n'est pas réunion de deux idéaux premiers non vides distincts* [1].

En effet, si $S_S^\star$ n'est pas premier, on peut trouver deux homomorphismes ψ_1 et ψ_2 n'appartenant pas à $S_S^\star$ et tels que : $\psi_1\psi_2 \in S_S^\star$. Les idéaux $I_i = \{x,\ x \in S,\ \psi_i(x) \in P\}$ où $i = 1, 2$, appartiennent à la famille $\mathfrak{P}$. De la relation

$$\emptyset \neq S_{I_1}^\star S_{I_2}^\star \subseteq S_{I_1 \cup I_2}^\star \cap S_S^\star$$

résulte

$$S = I_1 \cup I_2.$$

Inversement, si $S = I_1 \cup I_2$, $S_{I_1}^\star S_{I_2}^\star \subseteq S_S^\star$: pour tous les homomorphismes $\psi_1 \in S_{I_1}^\star$, $\psi_2 \in S_{I_2}^\star$, on a

$$\psi_1 \notin S_S^\star, \qquad \psi_2 \notin S_S^\star \qquad \text{et} \qquad \psi_1\psi_2 \in S_S^\star.$$

Pour I et J éléments de la famille $\mathfrak{P}$, les inclusions $I \subseteq J$ et $S_I^\star S_J^\star \subseteq S_J^\star$ sont équivalentes et l'ensemble

$$\mathfrak{P}^\star = \{S_I^\star,\ I \in \mathfrak{P}\}$$

ordonné par la relation

$$S_J^\star \leqq S_I^\star \Leftrightarrow S_I^\star S_J^\star \subseteq S_J^\star$$

est isomorphe à $\mathfrak{P}$.

Soit T un demi-groupe avec élément unité 1 et ne possédant pas d'autre idempotent que 1. Si, d'autre part, le demi-groupe S est inversé, S* est le groupe des homomorphismes de S dans le groupe des unités de T.

2. K étant un sous-demi-groupe de S, on appelle extension à S d'un homomorphisme φ de K dans le demi-groupe T tout homomorphisme de S dans T coïncidant avec φ sur K.

Si T est un semi-groupe et si D est un idéal à droite ou un idéal à gauche de S, l'extension à S d'un homomorphisme de D dans T, si elle existe, est unique.

THÉORÈME 2. — T *étant un groupe, si un idéal à droite* I *de* S *contient au moins un élément central u,* I* *est isomorphe à* S* [1].

Si φ est un homomorphisme de S dans T, la restriction $\bar{\varphi}$ de φ à l'idéal I appartient à I*. Soit $\psi \in I^\star$, l'application η de S dans T définie par

$$\eta(a) = \psi(au)(\psi(u))^{-1} \quad \text{pout tout } a \in S$$

est un homomorphisme et est l'extension unique de ψ à S. L'application $\psi \to \eta$ de I* sur S* est un isomorphisme.

Si T est un semi-groupe et S un homogroupe ayant pour nodule G, S* est vide et si et seulement si G* est vide; sinon, S* est un groupe isomorphe à G*. En particulier, *si* S *est un demi-groupe cyclique fini et si n est l'ordre de sa période on a, pour tout groupe* T, $S^\star \cong T(n)$ [2].

THÉORÈME 3. — *Soit* G *un groupe,* M *un système de générateurs de* G *et* S *une partie stable de* G *contenant* M. *Pour tout groupe abélien* T *on a l'isomorphisme*

$$\mathrm{Hom}(S, T) \cong \mathrm{Hom}(G, T).$$

COROLLAIRE. — S *étant un demi-groupe cyclique infini, pour tout groupe* T, *on a l'isomorphisme* $S^\star \cong T$.

(*) Séance du 12 mars 1962.

(1) S. SCHWARZ, *Tchek. Math. J.*, 6, n° 81, 1956.

(2) L. FUCHS, *Abelian Groups*, Budapest, 1960, chap. IX.

THÉORIE DES GROUPES. — *Étude dans un demi-groupe* D *d'une relation d'équivalence liée à un complexe* H. Note (*) de M. **Roger Desq**, présentée par M. Gaston Julia.

Les relations d'équivalence considérées dans cette Note sont en liaison étroite avec les relations d'équivalence principales introduites par P. Dubreil [1] et les relations d'équivalence principales bilatères introduites par R. Croisot [2].

Soient D un demi-groupe, $D^\star$ le demi-groupe antiisomorphe dont les éléments sont notés comme ceux de D, $\mathcal{D} = D \times D^\star$, c'est-à-dire l'ensemble des couples (x, y) avec $x \in D$, $y \in D$ et $(x, y)(x', y') = (xx', y'y)$. Soit H un complexe de D ; on notera $\mathcal{L}_H$ la relation suivante dans $\mathcal{D}$,

$$(x, y) \equiv (x', y')(\mathcal{L}_H) \quad \text{si et seulement si} \quad [(H . \cdot x) \cdot . y] = [(H . \cdot x') \cdot . y']$$

On posera $\mathcal{W}_H = \{ (x, y) \in \mathcal{D}$ tels que $[(H . \cdot x) \cdot . y] = \emptyset \}$.

Théorème 1. — $\mathcal{L}_H$ *est une relation d'équivalence régulière à droite dans* $\mathcal{D}$. *Si* $\mathcal{W}_H$ *est différent de la partie vide, c'est une classe modulo* $\mathcal{L}_H$, *et cette classe est un idéal à droite de* $\mathcal{D}$.

On écrira dans D :

$$x \equiv x'(L_H) \quad \Leftrightarrow \quad (x, y) \equiv (x', y)\,\mathcal{L}_H, \qquad \forall y \in D.$$

Théorème 2. — L_H *est une relation d'équivalence régulière à droite dans* $\mathcal{D}$.

On a

$$x \equiv x'(L_H) \quad \Leftrightarrow \quad (H . \cdot x) \cap D^2 = (H . \cdot x') \cap D^2.$$

Le résidu à droite W_H de H est inclus dans une classe $\overline{W}_H$, modulo L_H on a $\overline{W}_H = W_H \cdot . D$. $\overline{W}_H$ est un idéal à droite de D.

Définition. — Un complexe H sera dit *semi-fort à droite* si pour tout x, $H \cdot . x$ est une partie forte (éventuellement vide).

Théorème 3. — *Tout complexe fort* [*ou bilatèrement fort* [2]] *est semi-fort à droite et à gauche.*

Théorème 4. — *Dans un demi-groupe* D *les complexes semi-forts à droite forment une famille de Moore.*

Proposons-nous de construire le plus petit complexe semi-fort à droite contenant un complexe H donné. Posons

$$T^1(x, y) = \bigcup_{y' \in D} y'[(H \cdot . x) . \cdot y] \quad \text{si ce complexe rencontre H,}$$

$$H_1 = H \cup \left(\bigcup_{x, y \in D} T^1(x, y) \right).$$

Par le même procédé, à partir de H_1 construisons H_2, ... Nous avons $H \subseteq H_1 \subseteq H_2 \subseteq \ldots \subseteq H_n \subseteq \ldots$. Le complexe $\overline{H} = \bigcup_n H_n$ répond à la question. On a une construction analogue pour :

— le plus petit complexe semi-fort (à droite et à gauche), avec

$$T^1(x, y) = \bigcup_{x', y' \in D} y'[(H \cdot . x) . \cdot y]x \quad \text{et} \quad y[(H \cdot . x) . \cdot y]x' \quad \text{si ces complexes coupent } H;$$

— le plus petit complexe bilatèrement fort, avec

$$T^1(x, y) = \bigcup_{x', y' \in D} y'[(H \cdot . . x) . \cdot y]x' \quad \text{si ceci rencontre } H,$$

— le plus petit complexe fort, avec (3) :

$$T^1(x) = \bigcup_{x' \in D} x'(H . \cdot x) \quad \text{si ce complexe rencontre } H.$$

Théorème 5. — *Si* H *est un complexe bilatèrement fort, il existe une bijection entre les ensembles* $\{ \mathcal{D}/\mathcal{L}_H - \mathcal{W}_H \}$ *et* $\{ D/R'_H - W'_H \}$ (2).

Cette bijection est obtenue en montrant que, dans $\mathcal{D}$, la classe modulo $(\mathcal{L}_H)$ contenant un élément $(x, y) \notin \mathcal{W}_H$ est $(H . . u)$ où u est un élément quelconque de $(H . \cdot x) \cdot . y$; et que, dans D, la classe modulo R'_H contenant un élément $a \notin W'_H$ est $(H . \cdot x) \cdot . y$ où $(x, y) \in (H . . a)$.

Théorème 6. — *Si* H *est semi-fort à droite et si :*

$$(ax, c) \equiv (bx, c)\ (\mathcal{L}_H) \quad \textit{avec} \quad (ax, c) \notin \mathcal{W}_H, \quad \textit{on a} \quad (a, c) \equiv (b, c)\ (\mathcal{L}_H),$$
$$(a, xc) \equiv (b, xc)\ (\mathcal{L}_H) \quad \textit{avec} \quad (a, xc) \notin \mathcal{W}_H, \quad \textit{on a} \quad (a, c) \equiv (b, c)\ (\mathcal{L}_H).$$

Si H *est bilatèrement fort,* $\mathcal{L}_H$ *est simplifiable à droite dans* $\mathcal{D} - \mathcal{W}_H$.

Théorème 7. — *Supposons* H *semi-fort à droite et* $\mathcal{W}_H \neq \emptyset$.

1° *Une condition nécessaire et suffisante pour que* $(ac, y) \equiv (bc, y)\ (\mathcal{L}_H)$ *entraîne* $(a, y) \equiv (b, y)\ (\mathcal{L}_H)$ *est que* $(ac, y) \in \mathcal{W}_H$ *entraîne* $(a, y) \in \mathcal{W}_H$.

Alors L_H *est simplifiable à droite dans* D.

2° *Une condition nécessaire et suffisante pour que* L_H *soit simplifiable à droite est que* $ac \equiv bc\ (L_H)$ *et* $(ac, z) \in \mathcal{W}_H$ *impliquent* $(a, z) \equiv (b, z)\ (\mathcal{L}_H)$. Alors $\overline{W}_H$ est consistant à gauche.

Théorème 8. — *a. Soient* H *un complexe,* A *une classe modulo* L_H *différente de* $\overline{W}_H$.

On a : $\overline{W}_H \subseteq \overline{W}_A$, $L_H \subseteq L_A$. *Si de plus* $H \subseteq A$, *on a* $\overline{W}_H = \overline{W}_A$.

b. Si H *est semi-fort à droite et si :* $xuy \equiv x'uy \equiv xvy\ (L_H)$, $xuy \notin \overline{W}_H$ $(xuy, z) \in \mathcal{W}_H$ *impliquent* $(x'vy, z) \in \mathcal{W}_H$, *alors* A *est semi-fort à droite.*

c. Si H *est semi-fort,* A *est un complexe fort.*

d. Si H *est bilatèrement fort,* A *est fort et bilatèrement fort.*

Démontrons par exemple *c*. Soient $x, x' \in D$, $u \in (A . \cdot x) \cap (A . \cdot x')$, $v \in A . \cdot x$. On a xu, $x'u$, $xv \in A$, d'où $xu \equiv x'u \equiv xv\ (L_H)$. Pour les t tels que

$(xu, t) \notin \mathcal{W}_H$, théorème 6 donne $(x, t) \equiv (x', t)\ (\mathcal{L}_H)$, ce qui donne $(xv, t) \equiv (x'v, t)\ (\mathcal{L}_H)$. Si $(xu, z) \in \mathcal{W}_H$ supposons que $(x'v, z) \notin \mathcal{W}_H$ alors il existe β avec $x'v\,\beta\, z \in H$; or il existe α et t avec $xu\,\alpha\, t$, $x'u\,\alpha\, t$, $xv\,\alpha\, t$, $x'v\,\alpha\, t \in H$ puisque $xu \in A \neq \overline{W}_H$, d'où $v \in (H \cdot\!\cdot\, x') \cdot\!\cdot\, \beta z \cap (H \cdot\!\cdot\, x') \cdot\!\cdot\, \alpha t$, comme H est semi-fort à gauche on a $(H \cdot\!\cdot\, x') \cdot\!\cdot\, \beta z = (H \cdot\!\cdot\, x') \cdot\!\cdot\, \alpha t$. Or $u \in (H \cdot\!\cdot\, x') \cdot\!\cdot\, \alpha t$, donc $u \in (H \cdot\!\cdot\, x') \cdot\!\cdot\, \beta z$, ce qui contredit l'hypothèse car $(xu, z) \in \mathcal{W}_H \Rightarrow (x'u, z) \in \mathcal{W}_H$.

D'où

$$(xu, z) \in \mathcal{W}_H \Rightarrow (x'v, z) \in \mathcal{W}_H; \quad \text{pour tout } y \text{ on a } (xv, y) \equiv (x'v, y)\ (\mathcal{L}_H).$$

ce qui entraîne $xv \equiv x'v\ (L_H) \Rightarrow x'v \in A \Rightarrow A$ fort.

Si S est un sous-demi-groupe de D on a $\mathcal{W}_S = (W_S, D) \cup (D, {}_SW)$ alors le théorème 8 donne : si S est un sous-demi-groupe semi-fort à droite, A est un complexe fort et l'on a $L_S = L_A = R_A$ sur $D - \overline{W}_A$.

H sera dit *semi-parfait à droite* s'il est semi-fort à droite et s'il contient un élément h tel que :

— $(H \cdot\!\cdot\, h) \cdot\!\cdot\, y \neq \emptyset$ entraîne $(H \cdot\!\cdot\, h) \cdot\!\cdot\, y$ $(H \cdot\!\cdot\, h') \cdot\!\cdot\, y\ \forall\, h' \in H$;

— $(H \cdot\!\cdot\, h) \cdot\!\cdot\, z = \emptyset$ entraîne $(H \cdot\!\cdot\, x) \cdot\!\cdot\, z = \emptyset$, $\forall\, x \in D$;

— il existe au moins un x avec $(H \cdot\!\cdot\, h) \cdot\!\cdot\, x \neq \emptyset$.

Théorème 9. — *Tout complexe* H *semi-parfait à droite est contenu dans une classe* A *modulo* L_H *distincte de* $\overline{W}_H$. *Cette classe est un complexe parfait à droite et l'on a* $\overline{W}_H = \overline{W}_A$, $L_H = L_A$.

Théorème 10. — *Soit* H *un complexe semi-fort à droite, soit* S *un sous-demi-groupe inclus dans* H *tel que* $SH \subseteq H$. *Alors* S *est inclus dans une classe* $\mathfrak{U}_S$ *modulo* L_H. $\mathfrak{U}_S$ *est un sous-demi-groupe unitaire à droite; si de plus* $K = D^3 \cap H \subseteq S$, $\mathfrak{U}_S$ *est le plus petit complexe unitaire à droite contenant* S.

Corollaire. — 1° *Un sous-demi-groupe* S *semi-fort à droite est semi-parfait à droite, la classe* $\mathfrak{U}_S$ *qui le contient est un-demi-groupe fort, unitaire à droite.*

2° *Pour que* $\mathfrak{U}_S = S$ *il faut et il suffit que* S *soit unitaire à droite et alors* S *est fort.*

3° *On a* $W_S = \overline{\overline{W}}_S = \overline{\overline{W}}_{\mathfrak{U}_S} = W_{\mathfrak{U}_S}$, $L_S = L_{\mathfrak{U}_S} = R_{\mathfrak{U}_S}$.

Théorème 11. — *Si* S *est semi-fort on a :* ${}_S\mathfrak{U} \subseteq \mathfrak{U}_S + W_S$ *et* $\mathfrak{U}_S \subseteq {}_S\mathfrak{U} + {}_SW$. *Si* $W_S \subseteq {}_SW$, *alors* ${}_S\mathfrak{U} \subseteq \mathfrak{U}_S$, *donc si* S *est équirésiduel* $\mathfrak{U}_S = {}_S\mathfrak{U}$.

Théorème 12. — *Si* S *est unitaire à gauche par rapport à* $\mathfrak{U}_S$, *on a pour tout* $a \in D$ *et pour tout* $u \in \mathfrak{U}_S$ $ua \equiv a\ (L_S)$ (¹) .

Corollaire. — *Si* S *est semi-fort et équirésiduel son résidu* $W = W_S = {}_SW$ *est un idéal premier.*

(*) Séance du 12 mars 1962.

(¹) P. Dubreil, *Mém. Acad. Sc.*, 63, 1941, p. 1-52.

(²) R. Croisot, *J. Math. pures et appl.*, 36, 1957, p. 373-417.

(³) P. Grillet, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2824.

TOPOLOGIE GÉNÉRALE. — *Sur les E-structures.*

Note (*) de M. **Michel Hacque**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

Étude des E-structures. Applications aux structures classiques.

1. Une E-structure (S_1) d'un type (T_1) qui engendre une E-structure (S_2) d'un type (T_2) est dite compatible avec (S_2).

Dans l'ensemble $\mathcal{S}$ des E-structures, $\mathcal{S}_u$, $\mathcal{S}_p$, $\mathcal{S}_t$, désignent les sous-ensembles constitués respectivement par les structures uniformes, de proximité, topologiques. En désignant par $\sigma_p[(S)]$ la structure de proximité engendrée par la structure uniforme (S) et par $\sigma_t[(S_p)]$ la topologie engendrée par une structure de proximité (S_p), il en résulte une application isotone σ_p de $\mathcal{S}_u$ dans $\mathcal{S}_p$ et une application isotone σ_t de $\mathcal{S}_p$ dans $\mathcal{S}_t$.

Proposition 1. — *L'application σ_p de $\mathcal{S}_u$ dans $\mathcal{S}_p$ est surjective.*

Pour toute structure de proximité (S_p), la classe $\sigma_p^{-1}[(S_p)]$ de l'équivalence canonique associée à σ_p admet un plus petit élément (S') qui est l'unique structure uniforme totalement bornée de cette classe. Le filtre $\mathcal{V}$ des entourages de (S') admet les caractérisations suivantes :

1° *Si $(Y_\alpha, X_\alpha)_{\alpha\in A}$ désigne la famille des couples d'éléments Y_α et X_α p-éloignés, les intersections finies d'éléments $V_\alpha = [\complement Y_\alpha \times \complement Y_\alpha] \cup [\complement X_\alpha \times \complement X_\alpha]$ constituent une base du filtre $\mathcal{V}$.*

2° *Le filtre $\mathcal{V}$ admet une base constituée par les éléments de la forme : $V = \bigcup_{i=1}^{i=n} [B_i \times B_i]$ dans laquelle les B_i sont des p-voisinages arbitraires des éléments A_i d'une partition finie $(A_i)_{i\in 1,n}$ quelconque de E.*

Corollaire 1. — *Pour qu'une topologie soit uniformisable, il faut et il suffit qu'elle soit « proximisable », c'est-à-dire engendrée par au moins une structure de proximité.*

Corollaire 2. — *Il existe une bijection isotone entre $\mathcal{S}_p$ et l'ensemble des structures uniformes totalement bornées* [1].

2. La notion de famille dyadique permet de montrer que deux éléments Y et X p-éloignés dans une structure de proximité (S_p) sont les extrémités d'une famille dyadique dont les éléments possèdent des propriétés simples vis-à-vis de la relation de proximité et qui est « continue » pour la topologie (S_t) engendrée par (S_p). L'équivalence de l'existence d'une famille dyadique d'extrémités Y et X, continue pour une topologie (S_t) et de l'existence d'une application continue f dans $[0, 1]$ vérifiant $f(Y) = 0$ et $f(X) = 1$, c'est-à-dire que Y et X soient normalement séparés, explique le rôle joué par cette notion.

Proposition 2. — *Si une structure de proximité* (S_p) *engendre une topologie* (S_t), *pour que deux éléments* Y *et* X *soient p-éloignés, il faut et il suffit que leurs adhérences* $\overline{Y}$ *et* $\overline{X}$ *pour* (S_t) *soient p-éloignées et alors ils sont normalement séparés dans* (S_t).

Le mode de détermination de la topologie (S_t) montre qu'elle vérifie l'axiome classique (O_{IV}) qui exprime que tout point est normalement séparé des complémentaires de ses voisinages.

Proposition 3. — *Pour toute topologie* (S_t) *la relation de séparation normale détermine une structure de proximité* $(S_{p'})$. *Il en résulte une application isotone* σ'_p *de* $\mathfrak{S}_t$ *dans* $\mathfrak{S}_p$. *L'application isotone* $\sigma'_t = \sigma_t \circ \sigma'_p$ *de* $\mathfrak{S}_t$ *dans* $\mathfrak{S}_t$ *est majorée par l'identité et se réduit à l'identité sur l'ensemble* $\mathfrak{S}_{tn}$ *des topologies vérifiant* (O_{IV}). *Pour toute topologie* (S_t), *la topologie* $\sigma'_t\,[(S_t)]$ *est la plus fine des topologies uniformisables moins fines que* (S_t). *Pour toute topologie uniformisable* (S_t), *la structure de proximité* $(S_{p'}) = \sigma'_p\,[(S_t)]$ *dite universelle est la plus fine des structures de proximité compatibles avec* (S_t).

Il en résulte la caractérisation classique des topologies uniformisables.

3. Une structure de proximité faible (S_ρ) est une ρ-structure semi-parfaite symétrique. Pour toute topologie (S_t), les E-relations δ_1, δ_2, δ, caractérisées par les conditions suivantes :

1° $Y\,\bar{\delta}_1\,X$ est équivalent à $\overline{Y} \cap X = Y \cap \overline{X} = O$;

2° $Y\,\delta_2\,X$ est équivalent à $\overline{Y} \cap \overline{X} = O$;

3° $Y\,\bar{\delta}\,X$ est équivalent à $\overline{Y} \cap X = O$ et l'un au moins des fermés $\overline{Y}$ et $\overline{X}$ est quasi compact;

déterminent respectivement des structures de proximité faibles (S_{ρ_1}), (S_{ρ_2}), (S_ρ) dites universelle, canonique, pseudo-minimale.

Proposition 4. — *Pour qu'une topologie* (S_t) *soit faiblement proximisable, il faut et il suffit que la relation* $y \in \overline{\{x\}}$ *soit symétrique. Les structures* (S_{ρ_1}), (S_{ρ_2}), (S_ρ) *sont alors compatibles avec* (S_t), *et* (S_{ρ_1}) *est la plus fine. Si la topologie* (S_t) *est uniformisable,* (S_ρ) *est moins fine que toute structure de proximité* (S_p) *compatible avec* (S_t).

Proposition 5. — *Pour qu'une topologie faiblement proximisable* (S_t) *soit quasi normale* [resp. *quasi fortement normale*], *il faut et il suffit que* (S_{ρ_2}) [resp. (S_{ρ_1})] *soit une structure de proximité, qui coïncide alors avec* $(S_{p'})$. *La topologie* (S_t) *est alors uniformisable.*

Proposition 6. — *Si une structure de proximité* (S_p) *est compatible avec une topologie uniformisable* (S_t), *pour tout* X *quasi compact :* $p(X) = t(X)$.

Proposition 7. — *Pour qu'une topologie uniformisable* (S_t) *soit localement quasi compacte, il faut et il suffit qu'elle vérifie l'une des conditions équivalentes suivantes :*

1° *La structure pseudo-minimale* (S_ρ) *est une structure de proximité;*

2° *L'ensemble* $\sigma_t^{-1}[(S_t)]$ *des structures de proximité compatibles avec* (S_t) *admet un élément minimal* [*qui est alors minimum et identique à* (S_ρ)] [2].

COROLLAIRE 1. — *Pour qu'il n'existe qu'une seule structure de proximité compatible avec une topologie uniformisable, il faut et il suffit qu'il n'existe aucun couple de parties non quasi compactes normalement séparées* [3].

COROLLAIRE 2. — *Il existe une seule structure de proximité compatible avec une topologie uniformisable quasi compacte et celle-ci est quasi normale.*

4. Pour les structures séparées, les propriétés précédentes se simplifient et il est facile d'en donner la traduction. L'hypothèse « uniformisable » peut ne plus être nécessaire *a priori*. Par exemple, pour qu'une topologie séparée (S_t) soit localement compacte, il faut et il suffit que (S_ρ) soit une structure de proximité compatible avec (S_t).

5. Un processus analogue à celui de la proposition 1 établit une bijection entre les structures de proximité faibles et les E-structures symétriques parfaites, de type fini, caractérisées par une base de filtre $\mathcal{W}$ sur $E \times E$.

Pour que la structure de proximité faible soit une structure de proximité, il faut et il suffit que le filtre associé soit un filtre d'entourages d'une structure uniforme. En particulier, (S_{ρ_1}), (S_{ρ_2}) et $(S_{\hat\rho})$ correspondent à des bases de filtres associées simplement à la topologie (S_t). Il en résulte des traductions aisées des propositions 5 et 7. Par exemple, pour qu'une topologie uniformisable soit localement quasi compacte [resp. qu'une topologie séparée (S_t) soit localement compacte], il faut et il suffit que la structure définie par le filtre $\mathcal{W}$ associé soit une structure uniforme [resp. une structure uniforme compatible avec (S_t)] dite d'Alexandroff. De même, pour qu'une topologie séparée (S_t) soit normale, il faut et il suffit que la « structure des recouvrements ouverts finis » soit une structure uniforme compatible avec (S_t) qui est alors la structure uniforme de Čech.

(*) Séance du 5 mars 1962.

[1] E. M. ALFSEN et J. E. FENSTAD, *Math. Scand.*, 7, 1959, p. 353-360.

[2] P. SAMUEL, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 64, 1948, p. 100-132.

[3] RAOUF DOSS, *Amer. J. Math.*, 71, 1949, p. 19-23.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Ensembles et cônes convexes faiblement complets* ([1]). Note (*) de M. **Gustave Choquet**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

On introduit la notion de *chapeau* d'un cône convexe, qui remplace celle de base pour les cônes localement compacts. On peut obtenir ainsi pour une large classe de cônes faiblement complets un théorème de représentation intégrale au moyen d'éléments extrémaux. Suivent des propriétés variées.

Voici un lemme utile dans la recherche de points extrémaux.

Lemme 2. — *Soit* A *un convexe d'un espace vectoriel* E *sur* R, *et soit* (X, Y) *une partition de* A *en deux ensembles convexes. Pour tout point extrémal a de* X, *il existe au plus une droite* D *passant par a et rencontrant* Y *et* X *ailleurs qu'en a. S'il n'existe aucune telle droite, a est extrémal dans* A. *S'il existe une telle droite, et si* $D \cap X = [a, b]$, *le point b est extrémal dans* A.

Cas particulier. — *Si* A *est un cône de sommet* O, *et si* $O \in X$ *tout point extrémal de* X (*autre que* O) *est sur une génératrice extrémale de* A.

Voici un procédé important de fabrication de telles partitions : Soit f une application affine (au sens large) de A dans $]-\infty, \infty]$. Pour tout scalaire λ, les ensembles X, Y définis par les relations $(f \leq \lambda)$ et $(f > \lambda)$ réalisent une telle partition.

En particulier si A est un cône, il est commode de prendre pour f une application positivement linéaire de A dans $[0, \infty]$; toute somme de telles fonctions f_i en est une également.

Définition. — *Dans un espace vectoriel topologique séparé* E *localement convexe, on appelle* chapeau *d'un cône convexe* A *toute partie convexe compacte* X *de* A *telle que* $(A \setminus X)$ *soit convexe.*

Comme tout chapeau contient O, le cas particulier du lemme 2 montre que :

Proposition 3. — *Dans un* E *localement convexe séparé, tout point a d'un cône convexe* A *qui appartient à un chapeau de* A *appartient à l'enveloppe convexe fermée des génératrices extrémales de* A. *Et si ce chapeau est métrisable, a est résultante d'une mesure de Radon positive portée par les génératrices extrémales de* A, *et de support compact.*

Proposition 4. — 1° *Si* X *est un chapeau d'un cône convexe* C *et si* C' *est un sous-cône convexe fermé de* C, $C' \cap X$ *est un chapeau de* C'.

2° *Si* X_n *est un chapeau de* C_n $(n \in N)$, *il existe un chapeau* X *de* $\prod C_n$ *qui contient* $\prod X_n$.

Corollaire 10. — *Si* C_n *est réunion de ses chapeaux et si* $C = \varprojlim C_n$ (*limite projective*), C *est aussi réunion de ses chapeaux.*

C'est en particulier le cas des cônes de $\mathcal{S}$ qui sont limite projective d'une suite de cônes localement compacts, par exemple les cônes métrisables de $\mathcal{S}$.

Corollaire 11. — *Pour tout convexe* $A \in \mathcal{S}$ *qui est limite projective d'une suite d'éléments de* $\mathcal{S}$ *localement compacts, on a* $A = A' + c(A)$.

C'est une conséquence du corollaire 8.

En particulier, cela entraîne qu'un tel A non vide contient au moins un point extrémal et que, s'il n'en contient qu'un, c'est un cône.

Si $c(A) = \{ o \}$, on a $A = A'$, c'est-à-dire que A est l'enveloppe convexe fermée de ses points extrémaux.

Remarque 1. — Il existe des cônes $A \in \mathcal{S}$ dont certains points n'appartiennent pas à un chapeau de A : c'est le cas pour R_+^I lorsque I n'est pas dénombrable, ce qui montre en particulier que R_+^I n'est pas limite projective d'une *suite* de cônes à base compacte.

Une hypothèse sur les cônes quelconques $\in \mathcal{S}$ est que tout point a d'un tel cône serait somme d'une famille (a_i) d'éléments de A dont chacun appartiendrait à un chapeau de A.

Remarque 2. — Dans l_+^p muni de la topologie de R^N, tout point appartient à un chapeau de l_+^p; il en est donc de même aussi de tout sous-cône convexe, fermé pour la topologie de R^N. Par contre, ceci est inexact pour la topologie usuelle; il existe même des sous-cônes fermés de l_+^p sans génératrices extrémales (pour tout p).

Remarque 3. — On peut montrer que, dans un E séparé, si un convexe fermé A contient un compact d'intérieur non vide (relativement à A), A est localement compact. Il en résulte que si un cône convexe fermé A admet un chapeau universel (dont les homothétiques recouvrent A) et si A est de Baire, A est localement compact.

Utilisation des tranches. — Une *tranche* d'une partie X d'un espace vectoriel topologique (e. v. t.) E est une intersection non-vide de X avec un demi-espace affine ouvert de E; on dit qu'elle est d'*épaisseur finie* si la forme linéaire qui définit ce demi-espace est bornée sur la tranche. Soit alors $X \in \mathcal{S}$ et soit t une tranche d'épaisseur finie de X. Il existe des tranches t' de X, d'épaisseur finie, de fermeture contenue dans t, et arbitrairement petites. Si $X = \varprojlim X_n$ (X_n localement compacts), t contient des points extrémaux de X.

Limites projectives.

Proposition 5. — *Soit* (E_i) ($i \in I$ *non dénombrable*) *une famille d'e. v. t., et pour tout* $J \subset I$, *posons* $E_J = \prod_{i \in J} E_i$.

Soit A *convexe fermé* $\subset E_I$, *et pour tout* $J \subset I$, *soit* A_J *la projection de* A *dans* E_J.

a. (x *extrémal fort dans* A) $\Leftrightarrow$ ($\forall i \in I$, $\exists J$ *dénombrable* $\subset I$ *tel que* $i \in J$ *et tel que* x_J *soit extrémal fort dans* $\overline{A}_J$).

b. (*x extrémal fort dans* A *et à base dénombrable de voisinages*) $\Leftrightarrow$ ($\exists$ J *dén.* $\subset$ I *tel que* $\forall$ J′ *vérifiant* J $\subset$ J′ $\subset$ I, $x_{J'}$ *soit extrémal fort dans* $\overline{A}_{J'}$).

On peut construire des convexes intéressants de $\mathfrak{S}$ comme limite projective de convexes X_α métrisables $\in \mathfrak{S}$ où α parcourt l'ensemble ordonné des ordinaux de deuxième classe. On peut utiliser pour cela le lemme commode suivant :

LEMME 3. — *Soit* E *un e. v. t. faible,* A *un convexe fermé de* E, (a_n) *une suite de points de* E *dont l'enveloppe convexe ne rencontre pas* A. *Il existe alors un convexe fermé de* E × R *dont la projection sur* E *contient les* a_n *et ne rencontre pas* A.

Un élément paradoxal de $\mathfrak{S}$. — Soit E un espace vectoriel de base (algébrique) dénombrable (a_n); et soit C le cône convexe de E engendré par les a_n. On vérifie que C est complet pour la topologie faible sur E qui rend continues toutes les formes linéaires; donc C $\in \mathfrak{S}$.

Or C n'est pas métrisable pour la structure uniforme induite par celle de E; aucun point de C n'a une base dénombrable de voisinages; C est réunion dénombrable des cônes à base compacte dont chacun est engendré par une famille finie de a_n; ce n'est donc pas un espace de Baire; enfin il est réticulé pour son ordre propre et ses génératrices extrémales sont celles contenant les a_n. Tous ses sous-cônes convexes fermés ont des génératrices extrémales.

Le cône C appartient à une classe intéressante de cône de $\mathfrak{S}$ ainsi définie : Soit E un espace vectoriel de base B, et soit E_+ le cône convexe de E engendré par B; munissons E de la topologie faible maximale (comme plus haut). On a alors l'équivalence :

($E_+ \in \mathfrak{S}$) $\Rightarrow$ (tout ultrafiltre non trivial sur B est plus fin qu'un filtre à base dénombrable sans point fixe). Cette condition est satisfaite si le cardinal de B est $\leq 2^{\aleph_0}$. Tout sous-cône convexe fermé d'un tel cône est réunion de ses chapeaux

Espace des demi-droites d'un e. v. t. faible E de dimension infinie. — Soit D l'espace, muni de la topologie usuelle, des demi-droites de E; il serait commode d'utiliser cet espace pour étudier les cônes de $\mathfrak{S}$. Malheureusement il n'est pas régulier, donc il n'est pas uniformisable. Par exemple lorsque E = R^N, D a une base dénombrable d'ouverts métrisables polonais et cependant D n'est pas métrisable.

(*) Séance du 12 mars 1962.

(1) Cette Note est la suite de la Note I de même titre parue aux *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1908.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la dérivation des opérateurs.* Note (*) de M. **Henri Mascart**, présentée par M. Paul Montel.

On généralise la notion de dérivée d'un opérateur due à Pincherle et des exemples conduisent à des formules analogues à celle de Taylor.

On définit habituellement une dérivation d'une algèbre $\mathfrak{A}$ comme un endomorphisme de l'espace vectoriel $\mathfrak{A}$ vérifiant la formule qui donne la dérivée d'un produit sous sa forme ordinaire. Ainsi pour l'algèbre sur le corps K des complexes des fonctions d'une variable holomorphes à l'origine (chacune d'entre elles étant considérée comme la limite des sommes partielles de son développement en série entière au voisinage de l'origine) la dérivation est le produit à gauche de la dérivation au sens usuel par la multiplication par une fonction donnée; celle-ci est la dérivée de la variable. Résultat analogue pour les séries formelles.

On se propose d'étudier des exemples de dérivations d'un espace vectoriel muni d'une loi de composition interne, notée multiplicativement et non partout définie; on se place ici dans le cas particulier de l'espace $\mathcal{L}$ (E, F) des applications linéaires de E dans F; E et F sont deux sous-espaces de l'espace vectoriel sur K des fonctions d'une variable z holomorphes à l'origine; dans la suite, leurs éléments seront des fonctions holomorphes dans un disque donné de centre O; une théorie générale peut être édifiée de façon analogue; des résultats portant sur les séries formelles seraient également obtenus ainsi.

1. *Étude de certaines dérivations.* — Pincherle ([1]) a déjà donné une définition particulière de la dérivée d'un tel opérateur L sous la forme LP — PL, où P désigne la multiplication par z. Mais, si A est un opérateur donné, on peut étendre cette définition à $L' = LA - AL$, toutes les fois que les produits LA et AL sont applicables aux fonctions de E. L'opérateur L' sera appelé *dérivée de l'opérateur* L *relative à l'opérateur* A. On est donc conduit à considérer l'espace vectoriel V sur K des opérateurs, dont les produits soit à gauche, soit à droite par A sont applicables aux éléments de E.

Pour $L \in V$ et $a \in K$ on a $(aL)' = aL'$. Pour L et $M \in V$ on a $(L + M)' = L' + M'$; de plus, si ML appartient à V et si ML et MAL sont applicables aux fonctions de E, on a

$$(ML)' = MLA - AML = MLA - MAL + MAL - AML = ML' + M'L,$$

égalité qui est, nous l'avons dit, caractéristique d'une dérivation. Enfin, si les différentes puissances de A et les produits de L par celles-ci à gauche et à droite sont applicables aux éléments de E, l'opérateur L admet des

dérivées de tous les ordres relatives à A; en particulier on a

$$L'' = LA^2 - 2ALA + A^2L \quad \text{ou} \quad LA^2 = L'' + 2AL' + A^2L;$$

ces formules se généralisent sans difficulté.

Les hypothèses peuvent être précisées dans de nombreux cas. Supposons A, L, M soumis respectivement aux conditions $\mathcal{C}(\rho, \rho')$, $\mathcal{C}(r, r')$, $\mathcal{C}(s, s')$ ([2]). Si l'on a $\rho < \inf(r', s')$ et $\rho' > \sup(r, s)$, pour toute fonction holomorphe dans $|z| \leqq \sup(\rho, r, s)$ on a dans $|z| < \inf(\rho', r', s')$ $(L + M)' = L' + M'$. Si l'on a $\rho < \inf(r', s')$ et $s < \inf(r', s')$, pour toute fonction holomorphe dans $|z| \leqq \sup(\rho, r)$ on a dans $|z| < \inf(\rho', r')$ $(ML)' = ML' + M'L$. De plus, si pour $\rho < r'$ et $\rho' > r$ l'opérateur L a sa dérivée nulle, quel que soit A, L se réduit à une multiplication par une constante dans l'espace E des fonctions holomorphes dans $|z| \leqq \sup(\rho, r)$; car L est un endomorphisme de E permutable avec tous les automorphismes de E.

2. *Dérivation relative à* D. — On a dans ce cas $L' = LD - DL$, où D désigne la dérivation ordinaire. Une application importante est la suivante : soient L un opérateur soumis à la condition $\mathcal{C}(r, r')$, f une fonction holomorphe dans $|z| < R$ avec $R > r$ et a une constante telle que $|a| < \inf(R - r, r')$. On a dans $|z| < r' - a$:

$$LS_{z+a}(f) = S_{z+a}\left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{a^n}{n!} L^{(n)}(f)\right],$$

où S_{z+a} désigne la substitution de $z + a$ à z.

Si l'opérateur L permute avec la translation S_{z+a} pour tout a appartenant à un voisinage donné de l'origine, quelle que soit la fonction f holomorphe dans $|z| < R$ avec $R > r$, les dérivées successives de L relatives à D sont nulles pour les fonctions holomorphes dans $|z| \leqq r$; en particulier, L permute avec la dérivation; on retrouve ainsi sous une forme différente un résultat remarqué, par exemple, par M. Combes ([3]).

Réciproquement, si L permute avec D, la matrice infinie qui le définit a la forme déjà étudiée ([4]); L permute aussi avec les translations d'amplitude suffisamment petite $[|a| < \inf(R - r, r')]$.

3. *Dérivation relative à* P. — L' est la dérivée $LP - PL$ au sens de Pincherle. On en déduit le résultat suivant : soit L un opérateur soumis à la condition $\mathcal{C}(r, r')$, f et g deux fonctions holomorphes respectivement dans $|z| \leqq r$ et $|z| < R$ avec $R > r$; on a dans $|z| < \inf[(R - r)/2, r']$

$$L(fg) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} L^{(n)}(f)\, g^{(n)}(z).$$

S'il est soumis à la condition $\mathcal{C}(r, r')$ et permute avec P, l'opérateur L est la multiplication par une fonction donnée, holomorphe dans $|z| < r'$; on a évidemment $r' \leqq r$; L permute aussi avec la multiplication par toute fonction holomorphe dans $|z| \leqq r$. La réciproque est ici sans intérêt.

....

Les deux exemples conduisent donc à des formules analogues à celle de Taylor pour les fonctions. De plus, si L est un opérateur linéaire différentiel d'ordre infini à coefficients constants $\sum l_n D^n$, sa dérivée relative à P est la dérivée de la série formelle en D; si L est la multiplication par une fonction donnée, holomorphe à l'origine $\sum l_n P^n$, sa dérivée relative à — D est la dérivée de la série en P; ces deux cas rentrent donc dans le cadre de la remarque initiale sur l'algèbre des séries formelles.

4. *Dérivation relative à* S_{az}. — Si a est de module inférieur à 1, notons le résultat suivant : soient L un opérateur soumis à la condition $\mathcal{C}(r, r')$, $t(x)$ une fonction holomorphe dans $|x| \leqq 1$, T_n l'opérateur qui fait correspondre à une série entière la série entière obtenue en multipliant le terme en z^p par $t^{(n)}(a^p)$; si l'on pose $T_0 = T$, on a dans $|z| < r'$:

$$LT(f) = \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} T_n L^{(n)}\right)(f)$$

pour toute fonction f holomorphe dans $|z| \leqq r$; $L^{(n)}$ désigne la dérivée d'ordre n de L relative à la substitution S_{az} de az à z.

Soit a un nombre *non nul*, tel que $|a| < 1$; si L est soumis à la condition $\mathcal{C}(r, r')$ et permute avec l'homothétie S_{az} pour toute fonction holomorphe dans $|z| \leqq r$, sa matrice infinie a tous ses éléments nuls en dehors de la diagonale principale; c'est donc un opérateur « normal » (⁴); il permute avec tout opérateur « normal », dont les coefficients ne sont pas trop grands, et en particulier avec tout opérateur T défini ainsi qu'il vient d'être dit.

(*) Séance du 12 mars 1962.

( ) *Le operazioni distributive...*, Bologne, 1901.

(²) H. Mascart, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 501.

(³) Article à paraître dans le tome XXIII, 4ᵉ série, des *Annales de la Faculté des Sciences de Toulouse.*

(⁴) H. Mascart, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3307.

ÉQUATIONS INTÉGRALES. — *Sur l'équation intégrale de Volterra dans un espace de Banach.* Note de M. **Pascal Maroni**, présentée par M. Paul Montel.

En vue d'applications qui feront l'objet d'une prochaine publication, on étend la théorie classique au cas d'un système linéaire d'équations de Volterra en nombre infini.

1. *Définitions.* — On désigne par I_T l'intervalle $0 \leq t \leq T$ (t réel) et par $\mathcal{T}$ le triangle $0 \leq \theta \leq t \leq T$. Soit E un espace vectoriel normé sur le corps des réels R. On note $\mathcal{F}(I_T, E)$ [resp. $\mathcal{F}(\mathcal{T}, E)$] l'espace vectoriel sur R des applications continues de I_T (resp. $\mathcal{T}$) dans E. On munit $\mathcal{F}(I_T, E)$ [resp. $\mathcal{F}(\mathcal{T}, E)$] de la topologie associée à la norme de la convergence uniforme.

Soit, d'autre part R^{ω} l'espace vectoriel des suites $x = (x_i)$ $1 \leq i < \infty$, $x_i \in R$, telles que $|x_i| < A$, $\forall i = 1, 2, \ldots$. On munit R^{ω} de la norme $\| x \|_{R^{\omega}} = \sup_{1 \leq i < \infty} | x_i |$.

On note $\mathcal{M}_{\omega}$ l'espace vectoriel sur R des matrices carrées d'ordre infini $\beta = (\beta_{ij})$, $1 \leq i, j < \infty$ représentant les endomorphismes continus de R^{ω}; on norme $\mathcal{M}_{\omega}$ de la façon suivante :

$$\| \beta \|_{\mathcal{M}_{\omega}} = \sup_{1 \leq i < \infty} \sum_{j=1}^{\infty} | \beta_{ij} |.$$

2. On considère $\Phi = \mathcal{F}(I_T, R^{\omega})$ et $\mathcal{L}(\Phi)$ l'anneau des endomorphismes continus de Φ. L'application qui, à toute $\beta \in \mathcal{F}(\mathcal{T}, \mathcal{M}_{\omega})$ fait correspondre l'opérateur $\tilde{\beta}$ de domaine Φ, défini par

$$\varphi(t) \to \int_0^t \beta(t, \theta)\,\varphi(\theta)\,d\theta = \tilde{\beta}(\varphi),$$

est linéaire et continue de $\mathcal{F}(\mathcal{T}, \mathcal{M}_{\omega})$ dans $\mathcal{L}(\Phi)$. En effet, $\tilde{\beta}$ est bien un endomorphisme continu de Φ, car

$$\| \tilde{\beta}(\varphi) \|_{(\Phi)} \leq T \, \| \beta \|_{\mathcal{F}(\mathcal{T}, \mathcal{M}_{\omega})} \| \varphi \|_{\Phi},$$

ce qui entraîne

$$\| \tilde{\beta} \|_{\mathcal{L}(\Phi)} \leq T \, \| \beta \|_{\mathcal{F}(\mathcal{T}, \mathcal{M}_{\omega})}.$$

On se propose alors de résoudre l'équation de Volterra dans Φ :

(1) $$\varphi = \alpha + \tilde{\beta}(\varphi), \qquad \text{où} \quad \alpha \in \Phi,$$

c'est-à-dire, dans R^{ω} :

$$\varphi(t) = \alpha(t) + \int_0^t \beta(t, \theta)\,\varphi(\theta)\,d\theta.$$

THÉORÈME. — *L'équation* (1) *possède une solution unique dans* Φ.

Démonstration. — On définit la suite $\varphi^{(n)}$, $n = 0, 1, 2, \ldots$, par

$$\varphi^{(0)} = \alpha, \qquad \varphi^{(n)} = \alpha + \tilde{\beta}(\varphi^{(n-1)}) \qquad (n = 1, 2, \ldots).$$

L'inégalité suivante est vérifiée pour $n = 1$:

$$(2) \qquad \| \varphi^{(n)}(t) - \varphi^{(n-1)}(t) \|_{R^\omega} \leqq \frac{t^n}{n!} M^n \| \alpha \|_\Phi, \qquad \text{où} \quad M = \| \beta \|_{\mathcal{F}, \mathcal{E}, \mathfrak{M}_\omega}.$$

En effet

$$\varphi^{(1)}(t) - \varphi^{(0)}(t) = \int_0^t \beta(t, \theta)\, \varphi^{(0)}(\theta)\, d\theta,$$

d'où

$$\| \varphi^{(1)}(t) - \varphi^{(0)}(t) \|_{R^\omega} \leqq \int_0^t \| \beta(t, \theta) \|_{\mathfrak{M}_\omega} \| \alpha(\theta) \|_{R^\omega}\, d\theta,$$

$$\| \varphi^{(1)}(t) - \varphi^{(0)}(t) \|_{R^\omega} \leqq \frac{t}{1!} M \| \alpha \|_\Phi.$$

Supposons (2) vérifiée par les indices inférieurs ou égaux à n; de

$$\varphi^{(n+1)}(t) - \varphi^{(n)}(t) = \int_0^t \beta(t, \theta) \{ \varphi^{(n)}(\theta) - \varphi^{(n-1)}(\theta) \}\, d\theta,$$

on déduit, compte tenu de (2) :

$$\| \varphi^{(n+1)}(t) - \varphi^{(n)}(t) \|_{R^\omega} \leqq \int_0^t \| \beta(t, \theta) \|_{\mathfrak{M}_\omega} \frac{\theta^n}{n!} M^n \| \alpha \|_\Phi\, d\theta,$$

$$\| \varphi^{(n+1)}(t) - \varphi^{(n)}(t) \|_{R^\omega} \leqq \frac{t^{n+1}}{(n+1)!} M^{n+1} \| \alpha \|_\Phi.$$

L'inégalité (2) est donc vraie pour tout $n \geqq 1$; il en résulte

$$\left\| \varphi^{(0)} + \sum_{p=1}^{n} (\varphi^{(p)} - \varphi^{(p-1)}) \right\|_\Phi \leqq \| \alpha \|_\Phi\, e^{TM} \qquad \text{pour tout } n = 1, 2, \ldots.$$

Puisque Φ est complet, la suite $\varphi^{(n)}$ converge vers un élément $\varphi \in \Phi$ qui vérifie bien l'équation (1) en vertu de la continuité de $\tilde{\beta}$.

Unicité de la solution. — L'équation homogène $\varphi = \tilde{\beta}(\varphi)$ ne possède que la solution $\varphi = 0$, car, si $\varphi \neq 0$ est solution, on a

$$\| \varphi(t) \|_{R^\omega} \leqq \int_0^t \| \beta(t, \theta) \|_{\mathfrak{M}_\omega} \| \varphi(\theta) \|_{R^\omega}\, d\theta \leqq t M \| \varphi \|_\Phi,$$

c'est-à-dire, par itérations successives :

$$\| \varphi(t) \|_{R^\omega} \leqq \frac{t^n}{n!} M^n \| \varphi \|_\Phi \qquad \text{pour tout } n = 1, 2, \ldots,$$

d'où, $\| \varphi \|_\Phi \leqq (T^n/n!)\, M^n \| \varphi \|_\Phi$, qui entraîne $\| \varphi \|_\Phi = 0$.

COROLLAIRE. — *Le système d'équations*

$$\varphi_p(t) = \alpha_p(t) + \int_0^t \sum_{q=1}^{m} \beta_{pq}(t, \theta)\, \varphi_q(\theta)\, d\theta \qquad (p = 1, 2, \ldots m),$$

où

$$\alpha_p \in \Phi \quad (p = 1, 2, \ldots, m) \qquad \text{et} \qquad \beta_{pq} \in \mathcal{F}(\mathfrak{T}, \mathfrak{M}_\omega) \quad (p, q = 1, 2, \ldots, m)$$

possède une solution unique dans Φ^m.

En effet, un tel système peut être considéré comme une équation unique du type (1).

(*) Séance du 12 mars 1962.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Produits et quotients de deux plus grandes valeurs indépendantes.* Note (*) de M. **Émile J. Gumbel**, transmise par M. Maurice Fréchet.

Les trois distributions asymptotiques des plus grandes valeurs réduites sont données dans le tableau suivant :

	Type	Fonctions de probabilité.	Conditions.
(1)	Exponentiel	$-\log\Phi^{(1)}(x) = e^{-x}$	$-\infty < x < \infty$
(2)	Fréchet	$-\log\Phi^{(2)}(x) = x^{-k}$	$x \geqq 0;\ k > 0$
(3)	Limité	$-\log\Phi^{(3)}(x) = (-x)^{k}$	$x \leqq 0;\ k > 0$

Elles sont normalisées de sorte que les trois valeurs caractéristiques u définies par $\Phi(u) = e^{-1}$ sont égales à l'unité. Il s'agit de trouver les distributions du produit P et du quotient Q des plus grandes valeurs réduites indépendantes correspondant à la deuxième et à la troisième distribution. La solution de ce problème est basée sur les transformations logarithmiques qui lient la deuxième et la troisième distribution à la première.

Soient X'_n et Y'_n deux plus grandes valeurs réduites indépendantes du type de Fréchet, alors les variables P et Q sont définies par

$$P = X'_n Y'_n > 0, \qquad Q = \frac{X'_n}{Y'_n} > 0. \tag{1}$$

Les variables X'_n et Y'_n sont liées aux plus grandes valeurs X_n et Y_n du type exponentiel par

$$X_n = k\log X'_n; \qquad Y_n = k\log Y'_n. \tag{2}$$

Par conséquent

$$k\log P = X_n + Y_n; \qquad k\log Q = X_n - Y_n. \tag{3}$$

Dans une Note précédente [1] nous avons démontré que la somme dans (3) possède la distribution de l'étendue R. Or la densité de probabilité $\psi^{(1)}(r)$ de l'étendue est [2]

$$\psi^{(1)}(r) = 2e^{-r}K_0\left(2e^{-\frac{r}{2}}\right), \tag{4}$$

où K_0 est la fonction modifiée de Bessel de seconde espèce et d'ordre zéro. La transformation (3) mène donc à la densité de probabilité $h^{(2)}(p)$ du produit

$$h^{(2)}(p) = 2kp^{-k-1}K_0\left(2p^{-\frac{k}{2}}\right) \tag{5}$$

dont résulte la fonction de probabilité

$$\text{H}^{(2)}(p) = 2p^{-\frac{k}{2}}K_1\left(2p^{-\frac{k}{2}}\right), \tag{6}$$

où K_1 est la même fonction de Bessel d'ordre 1.

Le quotient de deux plus grandes valeurs réduites du deuxième type est lié par la formule (3) à la différence de deux plus grandes valeurs réduites du premier type. Dans la Note précédente [1] nous avons montré que cette différence possède la distribution du milieu V des plus petites et des plus grandes valeurs du premier type. La densité de probabilité est [2]

$$g^{(1)}(v) = e^{-v}(1+e^{-v})^{-2}. \tag{7}$$

La densité de probabilité $g^{(2)}(q)$ et la fonction de probabilité $G^{(2)}(q)$ du quotient de deux variables du second type sont donc

$$g^{(2)}(q) = kp^{-k-1}(1-q^{-k})^{-2}; \qquad G^{(2)}(q) = 1-(1+q^{-k})^{-1}. \tag{8}$$

Ces fonctions restent les mêmes si, au lieu de q nous considérons la valeur réciproque.

Considérons encore la troisième distribution asymptotique des plus grandes valeurs. D'après le tableau elle est liée à la deuxième par un changement de signe de la variable et du paramètre k. Le produit et le quotient restent positifs. Il s'ensuit que la densité de probabilité $h^{(3)}(p)$ du produit de deux variables indépendantes réduites du troisième type est

$$h^{(3)}(p) = 2kp^{+k-1}K_0\left(2p^{\frac{k}{2}}\right). \tag{9}$$

Par conséquent, la fonction de probabilité $H^{(3)}(p)$ est

$$H^{(3)}(p) = 1 - 2p^{\frac{k}{2}}K_1\left(2p^{\frac{k}{2}}\right). \tag{10}$$

Cette distribution est symétrique de la distribution du produit de deux valeurs réduites indépendantes du type de Fréchet. Les distributions de

$$\rho = \sqrt{p}, \tag{11}$$

grandeur aléatoire qu'on pourrait appeler l'étendue géométrique s'obtiennent immédiatement pour les deux types à l'aide des formules (5) et (9).

La distribution du quotient de deux variables indépendantes réduites du troisième type est identique à celle du deuxième, à savoir formule (8).

Il est intéressant de noter la différence entre les trois types des plus grandes valeurs. Pour le premier type, il existe trois distributions des sommes et différences, à savoir celle du milieu, celle de l'étendue et celle de l'étendue prise par le signe négatif. Pour le deuxième et le troisième type il n'existe que deux distributions correspondantes, à savoir celle du produit et celle du quotient. La distribution du milieu pour le premier type mène à la distribution commune du quotient de deux valeurs indépendantes de la seconde et de la troisième distribution. La distribution de l'étendue pour le premier type mène à la distribution du produit pour le deuxième type, tandis que la distribution de l'étendue avec le signe négatif mène à la distribution du produit pour le troisième type.

D'un point de vue pratique, l'observation du quotient ne permet pas de distinguer entre la deuxième et la troisième distribution des plus grandes valeurs. On obtient une telle distinction en considérant le produit des plus grandes valeurs.

Les distributions du produit et du quotient des $m^{\text{ièmes}}$ plus grandes valeurs du deuxième et du troisième type peuvent être ramenées par les méthodes utilisées ici aux distributions des sommes et des différences des $m^{\text{ièmes}}$ plus grandes valeurs du premier type.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) E. J. Gumbel, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2838.

(2) E. J. Gumbel, *Statistics of Extremes*, Columbia University Press, 1959.

MAGNÉTODYNAMIQUE DES GAZ. — *Sur la structure particulière des chocs ionisants.* Note (*) de M. **Soubbaramayer**, présentée par M. Henri Villat.

L'étude de l'onde de choc qui ionise un gaz en présence d'un champ électromagnétique a été faite par Lyubimov. Nous poursuivons ici ce travail d'une part en l'élucidant par des exemples numériques et d'autre part en étudiant, par un passage à la limite, le choc ionisant considéré comme limite particulière du choc magnétodynamique général où la conductivité est fonction des variables thermodynamiques.

1° Quand une onde de choc se propage dans un gaz non conducteur en présence d'un champ électromagnétique, l'élévation de température peut parfois entraîner une ionisation et rendre le gaz conducteur [1], [2]. En aval du choc il pourrait ainsi y avoir interaction entre le champ des vitesses et le champ électromagnétique.

2° Considérons un exemple simple : l'écoulement est unidimensionnel; la vitesse $\vec{u}$, le champ électrique $\vec{E}$ et le champ magnétique $\vec{B}$ sont respectivement portés par les axes OX. OY et OZ. Le courant électrique $\vec{J}$ vérifie la loi d'Ohm $\vec{J} = \sigma(\vec{E} + \vec{u} \times \vec{B})$; σ, conductivité électrique. Les grandeurs thermodynamiques p, ρ, T, obéissent à la loi d'état $p = R\rho T$.

Dans le cas limite d'un gaz non dissipatif avec $\sigma = 0$ en amont et $\sigma = \infty$ en aval, les conditions de choc [1] comportent une équation de moins qu'en magnétodynamique, du fait qu'on n'écrit pas l'annulation du courant électrique en amont. On dispose donc d'un degré de liberté dans la détermination de l'état amont connaissant l'état aval.

Ce degré de liberté disparaît quand on considère l'écoulement d'un gaz dissipatif. En introduisant la viscosité η et la conductivité σ on a les équations

$$(\mathrm{I})\quad \left\{\begin{array}{ll} \rho u = M & \text{(conservation de masse),} \\ p + \rho u^2 + \dfrac{B^2}{2\mu} - \eta\dfrac{du}{dx} = P & \text{(conservation de quantité de mouvement),} \\ \dfrac{5}{2}pu + \dfrac{1}{2}\rho u^3 - \dfrac{EB}{\mu} - \eta u\dfrac{du}{dx} = \dfrac{C}{2} & \left[\text{conservation d'énergie}\left(\text{avec } \gamma = \dfrac{5}{3}\right)\right], \\ \dfrac{dB}{dx} = \sigma\mu(uB - E) & \text{(équation de Maxwell),} \end{array}\right.$$

μ, perméabilité magnétique, M, P, C, E, constantes. On a, d'autre part, $\sigma = 0$ pour $T < T^*$ et $\sigma = \text{Cte}$; σ non nulle pour $T > T^*$, T^* étant donné. Posons

$$\rho = \frac{M^2}{P}\bar{\rho};\quad p = P\bar{p};\quad u = \frac{P}{M}\bar{u};\quad B = \sqrt{2\mu P}.\bar{B};\quad E = \frac{\sqrt{2\mu P^3}}{M}\bar{E};\quad C = \frac{P^2}{E}\bar{C},$$

$$T = \frac{1}{3R}\frac{P^2}{M^2}\bar{T}\quad \frac{3\eta}{ML} = \bar{\eta};\quad \sigma\mu\frac{P}{M}L = \bar{\sigma};$$

$$x = LX \quad \text{(L a la dimension d'une longueur).}$$

Dans toute la suite nous ne raisonnerons que sur les variables sans dimensions, mais pour alléger l'écriture nous supprimerons les traits au-dessus des variables.

Le système (I) se réduit à

$$(\text{II})\quad \begin{cases} \eta \dfrac{du}{dx} = 4u - 5(1 - \mathrm{B}^2) + \dfrac{\mathrm{C} - 4\mathrm{EB}}{u}, \\ \dfrac{d\mathrm{B}}{dx} = \sigma(u\mathrm{B} - \mathrm{E}) \qquad \text{avec } \sigma = 0 \quad \text{pour } \mathrm{T} < \mathrm{T}^* \\ \qquad \text{et } \sigma \text{ non nulle et constante pour } \mathrm{T} > \mathrm{T}^*. \end{cases}$$

La discussion sur l'existence des points singuliers du système (II) est analogue à celle de M. H. Rose ([3]). Nous avons représenté sur les figures 1

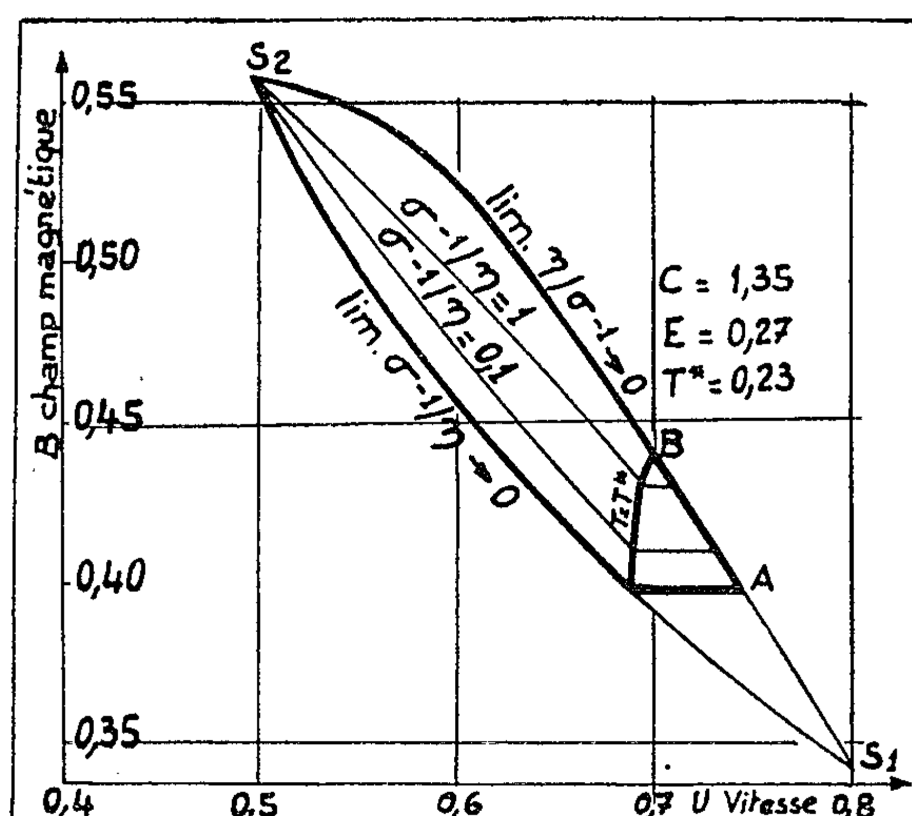


Fig. 1.

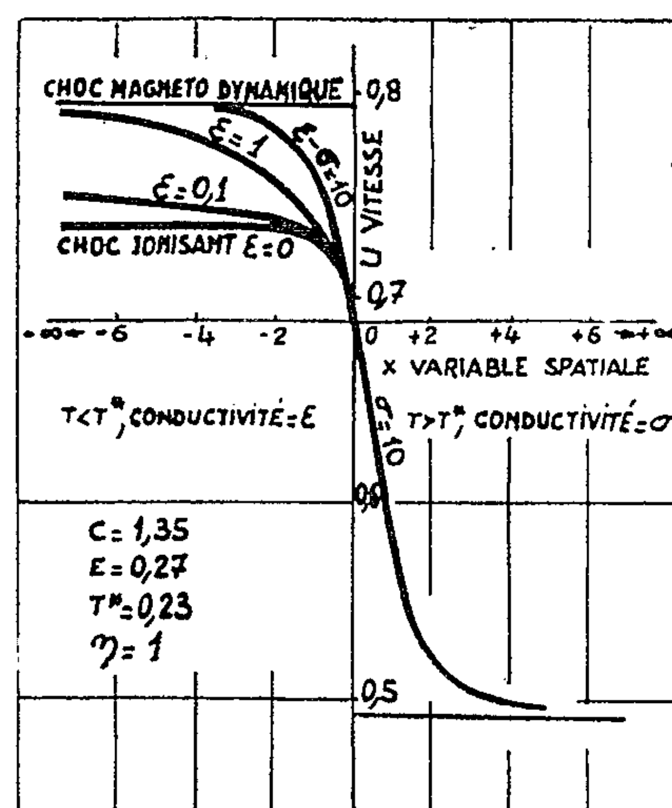


Fig. 3.

Fig. 1. — Exemples de profil de choc ionisant (état aval supersonique).

Fig. 3. — Évolution des profils de vitesse quand la conductivité dans la région $\mathrm{T} < \mathrm{T}^*$ tend vers zéro.

et 2 des exemples numériques de profil de choc ionisant. Dans ces exemples la construction démarre du col S_2. Le morceau de la courbe intégrale situé dans la région $\mathrm{T} < \mathrm{T}^*$ est une droite parallèle à l'axe des u. L'état amont du choc ionisant est donc un point de l'arc AB, ce point étant déterminé par le rapport σ^{-1}/η. D'où les propriétés suivantes qui distinguent les chocs ionisants des chocs magnétodynamiques :

1° Les extrémités d'un profil de choc ionisant dépendent essentiellement des dissipations.

2° L'augmentation relative du champ magnétique est inférieure à celle des densités $\mathrm{B}_{\text{Aval}}/\mathrm{B}_{\text{Amont}} < \rho_{\text{Aval}}/\rho_{\text{Amont}}$ (en magnétodynamique on a l'égalité).

3° Ces résultats ne sont pas en contradiction avec ceux de P. Germain ([4]) qui a établi l'existence du choc magnétodynamique dans le cas général

où les dissipations dépendent des variables thermodynamiques. Peut-on considérer le choc ionisant comme la limite pour $\varepsilon \to 0$ d'un choc magnétodynamique où la conductivité est donnée par $\sigma = \varepsilon$ pour $T < T^*$ et $\sigma =$ Cte non nulle pour $T > T^*$? Nous avons représenté sur les figures 3 et 4 l'évolution des vitesses et champs magnétiques en fonction de X quand la conductivité dans la région $T < T^*$ décroît progressivement vers zéro. Tous ces profils tendent bien asymptotiquement vers le même état S_1 mais l'épaisseur de la couche de choc devient de plus en plus grande.

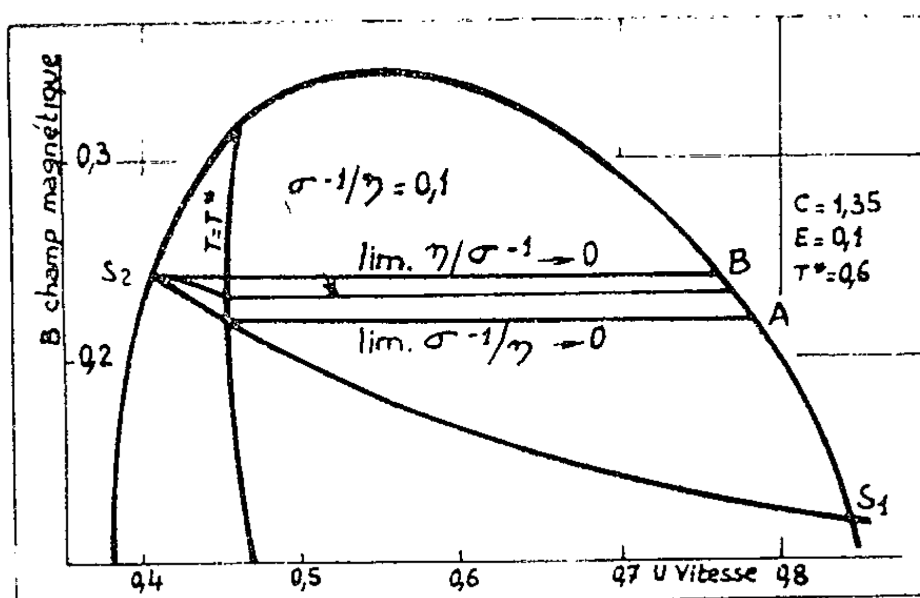


Fig. 2.

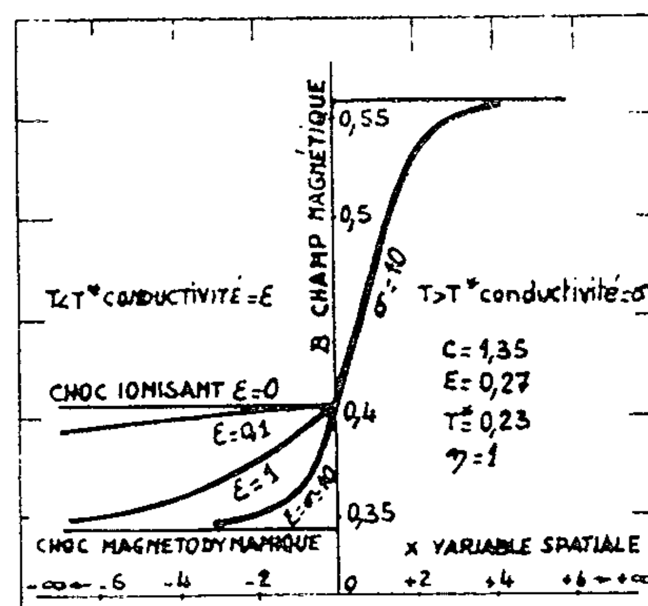


Fig. 4.

Fig. 2. — Exemples de profil de choc ionisant (état aval subsonique).

Fig. 4. — Évolution des profils de champ magnétique quand la conductivité dans la région $T < T^*$ tend vers zéro.

A la limite pour $\varepsilon = 0$ l'épaisseur de la couche de choc est infinie : physiquement le choc magnétodynamique est alors irréalisable et c'est le choc ionisant qu'on observe. Cela peut d'ailleurs être vu théoriquement en faisant le changement de variable $\varepsilon X = t$ dans le système (II).

M. Trouve, Ingénieur au C. E. A., a traité les calculs numériques sur une machine analogique R. E. A. C. Ces calculs ont permis de tracer les figures 1 à 4.

(*) Séance du 12 mars 1962.

(1) Lyubimov, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 126, n° 2, 1959.
(2) Kulikovski et Lyubimov, *Rev. Mod. Phys.*, 32, n° 4, 1960.
(3) M. H. Rose, *N. Y. O.*, 7 693, 1956.
(4) P. Germain, *O. N. E. R. A.*, n° 97, 1959.

HYDRAULIQUE. — *Stabilité d'une installation ne comportant pas de chambre d'équilibre. Influence de divers facteurs.* Note [*] de MM. **Jacques Dat** et **Denis Trivellato**, transmise par M. Léopold Escande.

Dans une Note précédente, l'un de nous [1] a proposé la fonction de transfert (F. T.)

$$G = \frac{\nu(ms+1)(1-2p'_0\lambda-\theta\lambda s)}{(\tau s+\vartheta)(Ts+r)\left(1+p'_0+\frac{\theta}{2}s\right)}$$

et étudié la stabilité de l'installation dans le cas où sont négligés : le rendement de la turbine, les statismes, et la perte de charge dans la conduite forcée.

1. *Influence du rendement de la turbine et de la perte de charge dans la conduite forcée* :

$$G = \frac{\nu(ms+1)(1-2p'_0\lambda-\theta\lambda s)}{\tau T s^2\left(1+p'_0+\frac{\theta}{2}s\right)}.$$

L'étude de la stabilité s'effectue de la même façon que pour le cas simple exposé dans la Note [1], car la F. T. conserve la même forme.

On démontre ainsi qu'il ne peut y avoir stabilité que si

$$\tau T \geqq \left(1+\sqrt{\frac{1+2\lambda}{1-2p'_0\lambda}}\right)\left[\frac{1+2\lambda}{1+p'_0}\left(1+\sqrt{\frac{1-2\lambda p'_0}{1+2\lambda}}\right)-2\lambda\right]\frac{\lambda\nu}{2(1+p'_0)}\theta^2,$$

cette condition n'est pas suffisante. En effet, si elle est remplie par une certaine valeur de τT, il faut en plus que m soit tel que $m_1 < m < m_2$, m_1 et m_2 étant les racines de l'équation en m :

$$2\theta\lambda\nu^2(1-2p'_0\lambda)m^2-[2\lambda^2\theta^2\nu^2+2\tau T\nu(1-2p'_0\lambda)(1+p'_0)]m+\tau T\theta\nu(1+2\lambda)=0.$$

2. *Influence du statisme ϑ du régulateur.* — Revenons à la forme simplifiée de la F. T. en ne tenant compte que de ϑ :

$$G = \frac{(ms+1)(1-\theta s)}{(\tau s+\vartheta)Ts\left(1+\frac{\theta}{2}s\right)},$$

l'équation caractéristique s'écrit :

$$\tau T\frac{\theta}{2}s^3+\left(\tau T+\vartheta T\frac{\theta}{2}-\theta m\right)s^2+(T\vartheta+m-\theta)s+1=0,$$

d'où les trois conditions de stabilité :

$$T\vartheta+m-\theta>0,$$

$$\tau T+\vartheta T\frac{\theta}{2}-\theta m>0,$$

$$2\left(\tau T+\vartheta T\frac{\theta}{2}-\theta m\right)(T\vartheta+m-\theta)-\tau T\theta>0,$$

prenons un trièdre trirectangle en m, δT, τT (*figure*) :

$T\delta + m - \theta = 0$, est un plan parallèle à l'axe τT; la condition (1) interdit donc la région contenant l'origine des axes.

$\tau T + \delta T\,\theta/2 - \theta m = 0$ est un plan passant par l'origine et interdisant la partie contenant l'axe positif des m :

$$2\left(\tau T + \delta T\,\frac{\theta}{2} - \theta m\right)(T\delta + m - \theta) - \tau T\theta = 0$$

représente une quadrique ayant pour intersection avec le plan m, o, $T\delta$ les deux droites communes à ce plan et aux deux plans définis ci-dessus et avec le plan m, o, τT, la courbe présentée dans la Note [1].

Le statisme δ nécessaire à une bonne stabilité de répartition des charges n'excède guère 0,05 et peut donc être considéré comme connu. Supposons que le choix de la turbine ait été fait T devient une donnée du problème,

il reste à déterminer les caractéristiques du régulateur τ et m. $T\mathfrak{S}$ étant connu, on peut couper les trois surfaces définies ci-dessus par un plan $T\mathfrak{S} = \text{Cte}$.

L'intersection de ce plan avec la surface définie par la troisième condition de stabilité donne une courbe d'équation (dans ce plan)

$$\tau T = \frac{\theta(2m - \mathfrak{S}T(m + T\mathfrak{S} - \theta)}{2m - 2T\mathfrak{S} - 3\theta},$$

la seule branche de cette courbe intéressante du point de vue stabilité présente un minimum et met ainsi en évidence la condition nécessaire de stabilité :

$$\tau \geqq \frac{\theta^2}{2T}\left[1 + \sqrt{3\left(1 - \frac{T\mathfrak{S}}{\theta}\right)}\right]^2.$$

On voit sur la formule que la présence du statisme facilite la résolution des problèmes de stabilité.

Si l'on choisit une valeur de τ remplissant cette condition, le dosage accélérométrique m devra être pris entre deux valeurs m_1 et m_2 définies par l'équation

$$2\theta m^2 - [\mathfrak{S}T\theta + \tau T - 2\theta(\tau\mathfrak{S} - \theta)]m - \theta\mathfrak{S}T(T\mathfrak{S} - \theta) - 2T^2\mathfrak{S}\tau + 3\theta\tau T = 0.$$

(*) Séance du 12 mars 1962.

([1]) J. DAT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 999.

ASTROPHYSIQUE. — *Étude préliminaire du spectre de l'étoile* 99 Her. Note (*) de Mlle **Monique Lebon**, présentée par M. André Danjon.

Le spectre de l'étoile 99 *Her* a des raies anormalement faibles pour le type spectral (F 7 V) qui lui est attribué par Morgan. Il ressemble à celui de la sous-naine HD 201.891 et laisse donc supposer une déficience en métaux. L'excès d'ultraviolet déduit des mesures de Johnson confirme ce résultat.

Au cours d'une comparaison spectrophotométrique de sous-naines et d'étoiles normales effectuée avec une dispersion de 77 Å/mm au voisinage de H_γ (télescope de 120 cm de l'Observatoire de Haute-Provence), nous avons trouvé que le spectre de 99 *Her* classé F 7 V par Morgan ([1]) avait des raies presque aussi faibles que celles des sous-naines classiques. Cependant, d'après l'indice de couleur et la magnitude absolue déduite de la parallaxe trigonométrique (0",058) l'étoile n'est pas au-dessous de la série principale ([1]).

Les résultats suivants sont fondés sur cinq spectres pour chaque étoile.

1. A cause de l'incertitude sur le tracé du fond continu pour les types spectraux considérés ici (F5 V-G 5V), les largeurs équivalentes W des raies sont particulièrement mal définies. C'est pourquoi nous avons utilisé dans l'étude des raies fortes (λ 4101 de H et λ 4227 du Ca I) W' produit de la profondeur par la demi-largeur de la raie. Sur la figure 1, nous portons en abscisse W'_H et en ordonnée W'_{Ca} pour 99 *Her*, pour quelques standards de Morgan ([1]) convenablement répartis en types spectraux et pour la sous-naine HD 201.891. [Cette sous-naine à grande vitesse est classée F 9 VI par Miss Roman ([2]). Sur notre graphique, la raie H_δ la place plutôt au niveau de G2, ce qui rappelle la conclusion d'Aller et de Greenstein ([3]).]

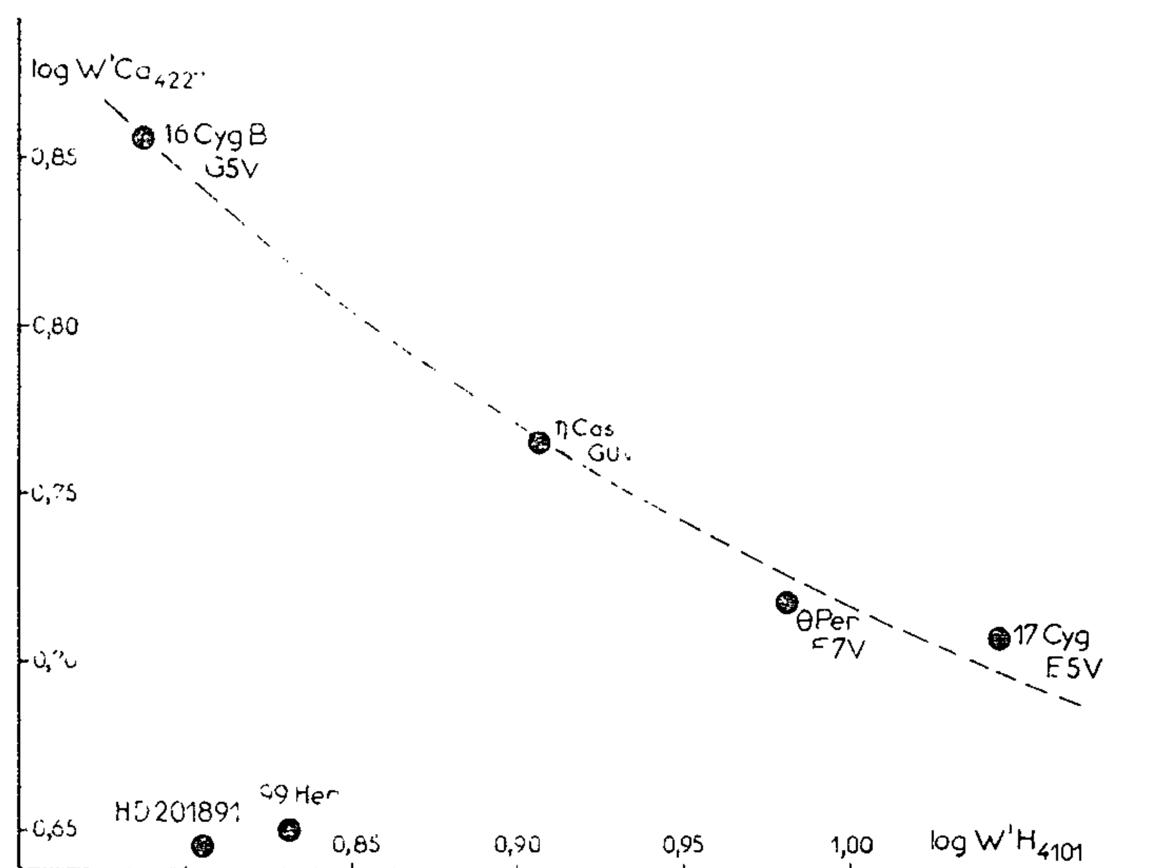


Fig. 1.

Sur notre diagramme, 99 *Her* se place très loin des étoiles de la série principale et très près de HD 201.891. Ainsi, il semblerait que 99 *Her* a un spectre analogue à celui d'une sous-naine de type G.

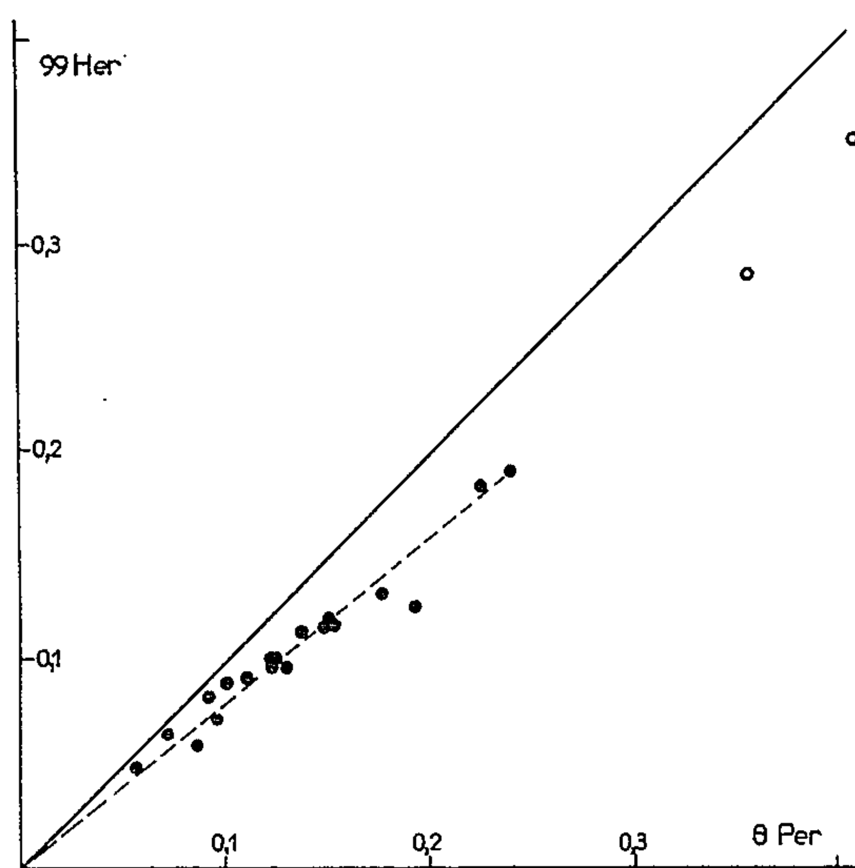


Fig. 2*a*.

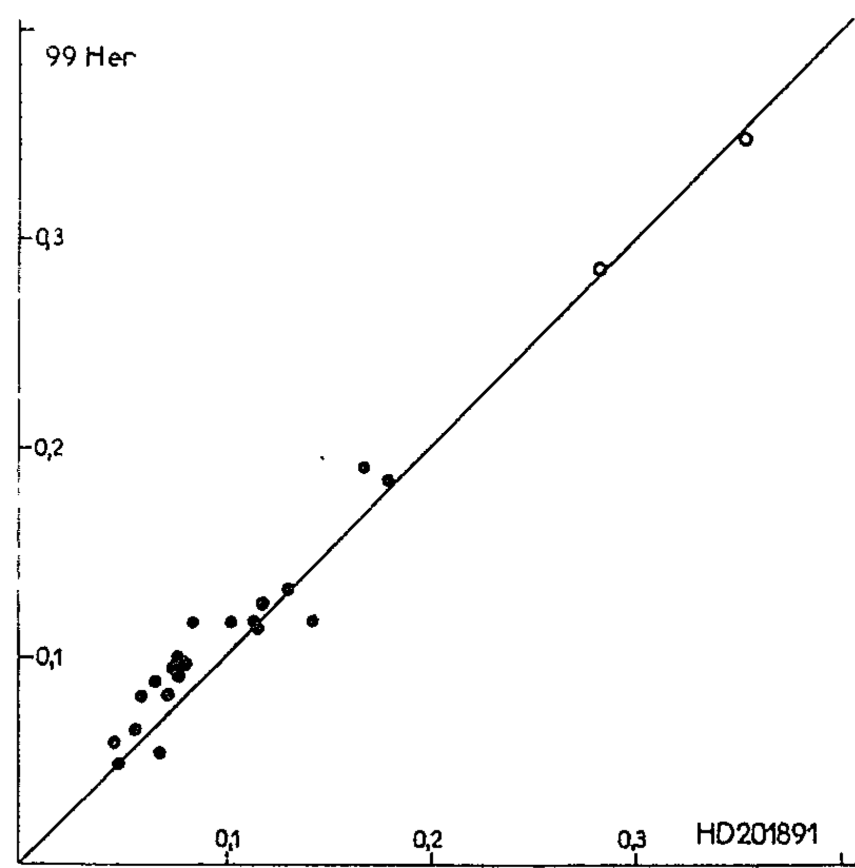


Fig. 2*b*.

2. Nous avons cherché à vérifier cette conclusion par l'étude de l'ensemble des raies métalliques. Or même W′ est trop mal défini pour les raies faibles ou moyennes. Nous nous sommes donc bornés ici à la mesure des profondeurs centrales qui, vu la faible dispersion utilisée, constituent un repérage des largeurs équivalentes. D'après Su Shu Huang ([4]), 99 *Her* n'est pas en rotation rapide. Cela permet d'écarter l'hypothèse d'une altération éventuelle des profondeurs centrales par la rotation.

Sur le graphique 2 *a*, la profondeur des raies métalliques de 99 *Her* (F 7 V d'après Morgan) est comparée à celle de θ *Per*, standard F 7 V de Morgan ([1]). Il apparaît un net désaccord.

Sur le graphique 2 *b*, on compare 99 *Her* et HD 201.891. L'accord est bien meilleur.

3. D'autre part, en se reportant au travail de Johnson et Morgan ([1]) on constate que 99 *Her* présente un excès d'ultraviolet tout à fait comparable à ceux des sous-naines HD 201.891 et HD 140.283 ([2]).

Étoiles de la série principale ([1]).

Type spectral.	B — V.	U — B.
F 5 V.........	+0,44	+0,00
F 8 V.........	+0,53	+0,02
G 0 V.........	+0,60	+0,06
G 2 V.........	+0,64	+0,16

Étoiles à faibles raies métalliques.

	B — V.	U — B.
HD 140.283...	+0,48	−0,10
HD 201.891...	+0,51	−0,09
99 *Her*........	+0,52	−0,10

Le fait que 99 *Her* se place sur la série principale d'après sa couleur et sa magnitude absolue ([3]) pourrait s'interpréter par le fait que cette étoile aurait quitté, au cours de son évolution, la séquence des sous-naines. On rappelle que l'étoile HD 140.283, classée *sd* F 5 est environ 1 magnitude au-dessus de la série principale d'après sa parallaxe trigonométrique et son indice G—I ([6]). L'étoile χ *Dra* analogue à 99 *Her* d'après ses couleurs : B—V = 0,50; U—B = — 0,07 ([4]) semble (d'après un spectre) avoir des raies métalliques aussi faibles que celles de 99 *Her*.

D'après un article récent ([7]), ni 99 *Her*, ni χ *Dra* ne semblent se singulariser de façon très évidente. Toutefois les mesures publiées sont très dispersées et ne permettent pas de conclure.

Une étude à grande dispersion de ces étoiles est en cours.

(*) Séance du 12 mars 1962.

([1]) JOHNSON et MORGAN, *Ap. J.*, 117, 1953, p. 313.

([2]) ROMAN, *Sup. Ap. J.*, 2, nº 18, 1955.

([3]) ALLER et GREENSTEIN, *Sup. Ap. J.*, 15, nº 46, 1960.

([4]) SU SHU HUANG, *Ap. J.*, 118, 1953, p. 285.

([5]) OKE, *Ap. J.*, 130, 1959, p. 487.

([6]) CODE, *Ap. J.*, 130, 1959, p. 473.

([7]) MOUSTEL, GALKIN, KOUMAIGORODSKAIA et BOIARTCHIK, *Izv. de l'Observatoire de Crimée*, 18, 1958, p. 3.

ÉLECTRONIQUE. — *Linéarisation par chaînes de diodes dans un anémomètre à fil chaud à température constante.* Note de MM. **Christian Hussenot** et **Jack Baudoin**, présentée par M. Henri Villat.

Nous avons indiqué dans une précédente Note (¹) les résultats obtenus en utilisant une chaîne de diodes comme circuit de linéarisation d'un anémomètre à température constante. Nous décrivons ici le montage complet de linéarisation, et, en particulier, l'amplificateur à courant continu assurant l'adaptation de l'anémomètre aux chaînes. Nous donnons une méthode pratique de calcul des divers éléments.

Le bloc-diagramme d'une voie de l'anémomètre est donné sur la figure 1.

On décompose la tension V_p aux bornes du pont de Wheatstone en :

— une composante continue E_0, pour une vitesse nulle de l'écoulement;

— un supplément continu $\overline{E}$, correspondant à une vitesse moyenne $\overline{U}$;

— une composante aléatoire $e(t)$, due aux fluctuations de vitesse u autour de $\overline{U}$.

La composante E_0 est éliminée par une f. é. m. d'opposition (étage T 1, *fig.* 2); l'amplificateur à courant continu restitue, à l'entrée des chaînes, le signal $V_e = K[E + e(t)]$. Le gain de l'amplificateur, fixé par son taux de contre-réaction (R_1, R_2), est d'environ 30 pour l'appareil réalisé.

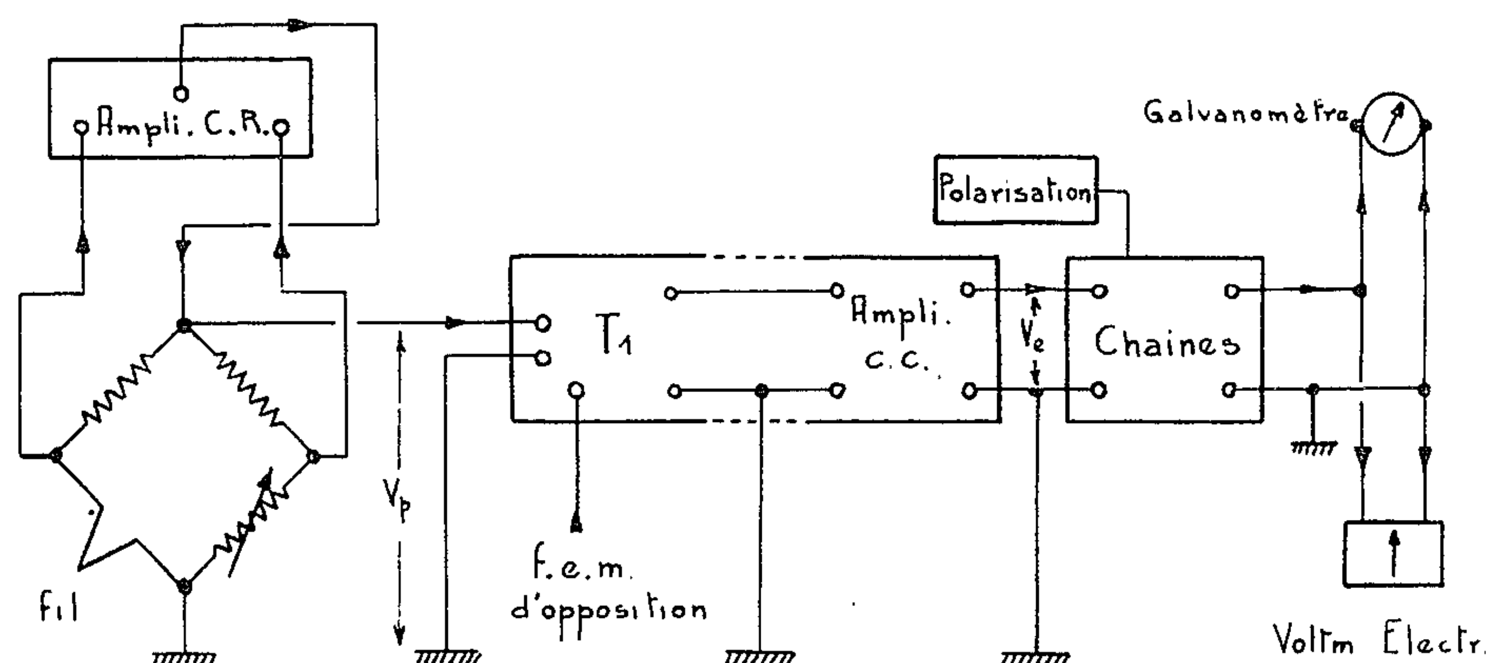


Fig. 1.

On veut établir une relation linéaire entre la vitesse U et une tension V_s déduite de V_e. Introduisons la tension V_e dans l'équation de King, supposée valable jusqu'à $\overline{U} = 0$:

$$V_p^2 = \alpha' + \beta' \sqrt{U} = (V_e + E_0)^2.$$

Après élimination de E_0, compte tenu de $E_0^2 = \alpha'$:

$$U = k_4 V_e^4 + k_3 V_e^3 + k_2 V_e^2. \quad (1)$$

Une expression telle que (1), ou plus exactement la loi expérimentale peuvent être approchées par une relation de la forme

$$KU = (V_e)^n = V_s,$$

n étant constant dans l'intervalle de vitesses étudié (2 à 100 m/s); n varie de 2 à 4 selon le fil utilisé.

La chaîne, de réponse non linéaire, ne comprend en fait que des éléments linéaires, les diodes n'étant utilisées que pour supprimer les courants inverses de boucle. Si $V_s = R_m I_s$, la courbe $I_s = a\,(V_e)^n$ est décomposée en segments de droites, dont les projections sur l'axe V_e, déterminées par la valeur maximale de la tension d'entrée, V_{em}, sont égales, et dont le nombre N dépend de la précision désirée $[V_j - V_{j-1} = V_{em}/N]$ (*fig.* 3).

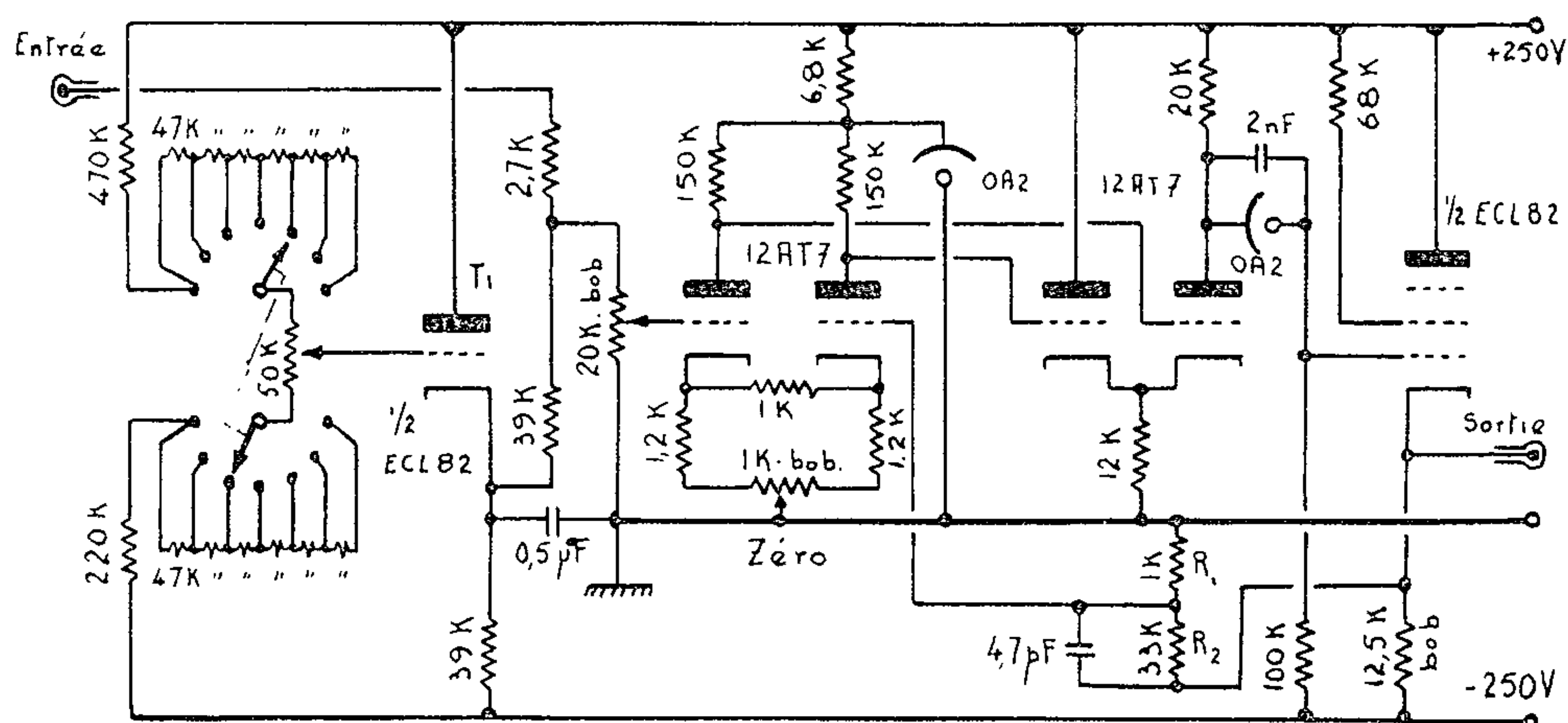


Fig. 2.

La valeur de la résistance R_j à introduire dans la chaîne au point d'ordonnée I_j, correspondant au point de polarisation P_{j-1} est égale au rapport

$$R_j = \frac{V_{j+1} - V_j}{I_{j+1} - I'_{j+1}}.$$

Les points d'ordonnées I_1, I_2, ..., I_{j-1}, I_j, ... sont définis en fonction du courant maximal de sortie, I_{sm}, admissible, pour que $V_s \ll V_e$. Numériquement la valeur de la résistance R_j peut se calculer au moyen de la formule

$$(R_j)_{\text{ohms}} = N^{n-1} \frac{1}{j^n - 2(j-1)^n + (j-2)^n} \frac{(V_{em})_{\text{volts}}}{(I_{sm})_{\text{ampères}}}$$

avec

n, puissance de la chaîne;

N, nombre de bras de la chaîne;

j, indice du bras considéré.

Sur la figure 3, nous avons représenté la chaîne formant la puissance $n = 2,8$. Dans tous les cas étudiés, la précision s'est révélée suffisante avec un nombre de bras N = 10. La valeur de I_{sm} est à choisir en liaison avec la résistance de mesure R_m, celle-ci devant être petite devant la résistance interne de l'appareil de mesure utilisé. On mesure la valeur

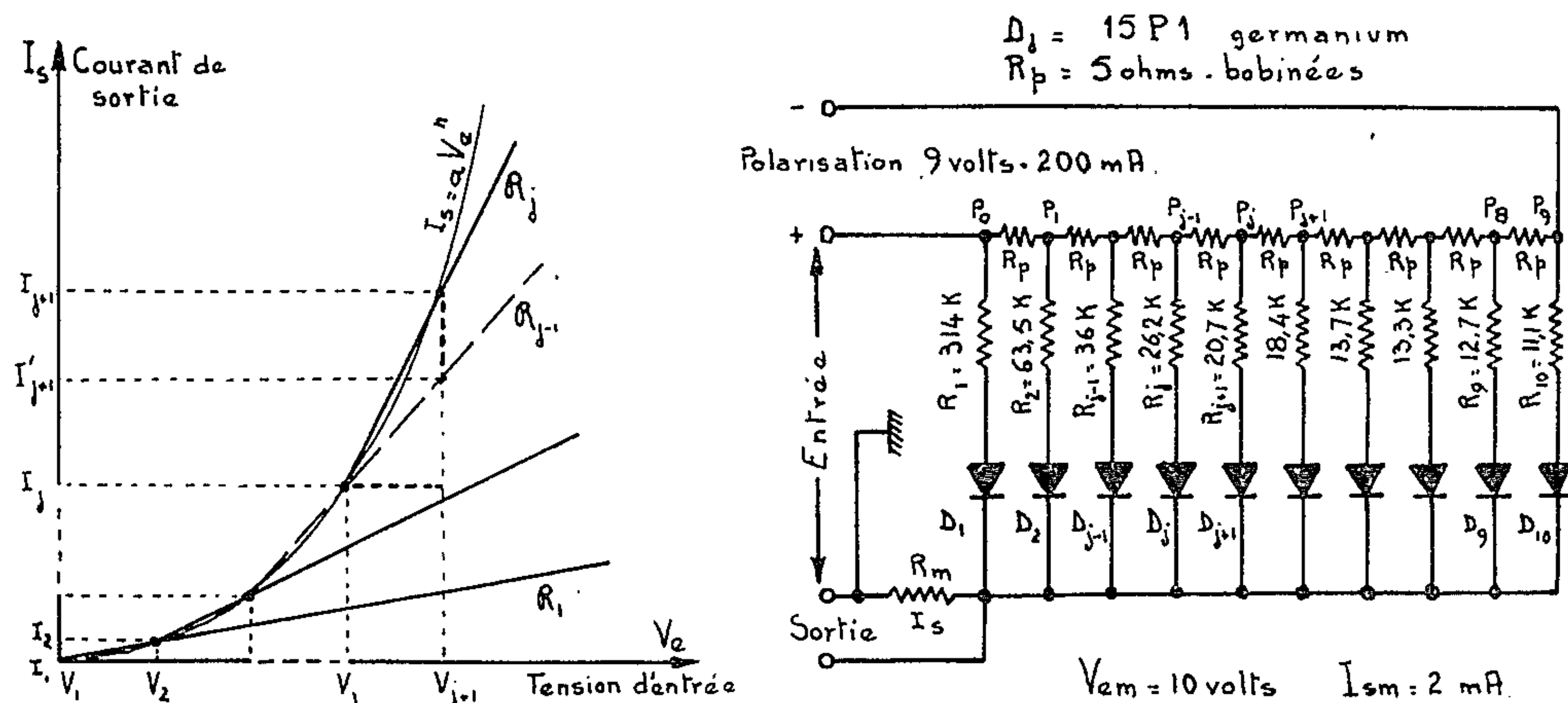


Fig. 3.

moyenne de la tension de sortie à l'aide d'un galvanomètre, et la valeur quadratique moyenne de la partie fluctuante sur un millivoltmètre électronique à vraie valeur efficace.

L'ensemble amplificateur-chaîne a une bande passante, à 3 dB, de 0 Hz-350 kHz, avec un déphasage nul jusqu'à 200 kHz.

(*) Séance du 12 mars 1962.

(¹) C. Hussenot et F. Ricou, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2629.

(*Laboratoires de Mécanique des Fluides, Université de Grenoble.*)

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Quelques observations sur le contraste des images en Microscopie électronique à émission secondaire sous bombardement ionique.* Note (*) de MM. **Bernard Fagot** et **René Santouil**, présentée par M. Gaston Dupouy.

On peut provoquer des modifications très considérables des contrastes observés en Microscopie électronique par émission secondaire sous bombardement ionique en faisant varier les paramètres définissant l'orientation du faisceau ionique primaire (angle d'incidence et azimut du plan d'incidence). Une étude quantitative de ce phénomène peut apporter une contribution à la compréhension du mécanisme de l'émission électronique.

Le faisceau d'ions qui provoque l'émission des électrons secondaires recueillis pour former l'image dans un microscope à émission [1] joue également un rôle essentiel dans la préparation de l'échantillon métallique observé. Par le phénomène de pulvérisation cathodique, il met en effet le métal à nu, sous vide, dans le corps même de l'appareil, et le choix des conditions de travail permet d'éviter que des couches de contamination, d'adsorption ou d'oxydation ne masquent le métal [2].

Il apparaît sur une surface ainsi constamment nettoyée des contrastes causés par une différence des valeurs du coefficient d'émission secondaire sur des plages de nature chimique diverse ou d'*orientations cristallines différentes.*

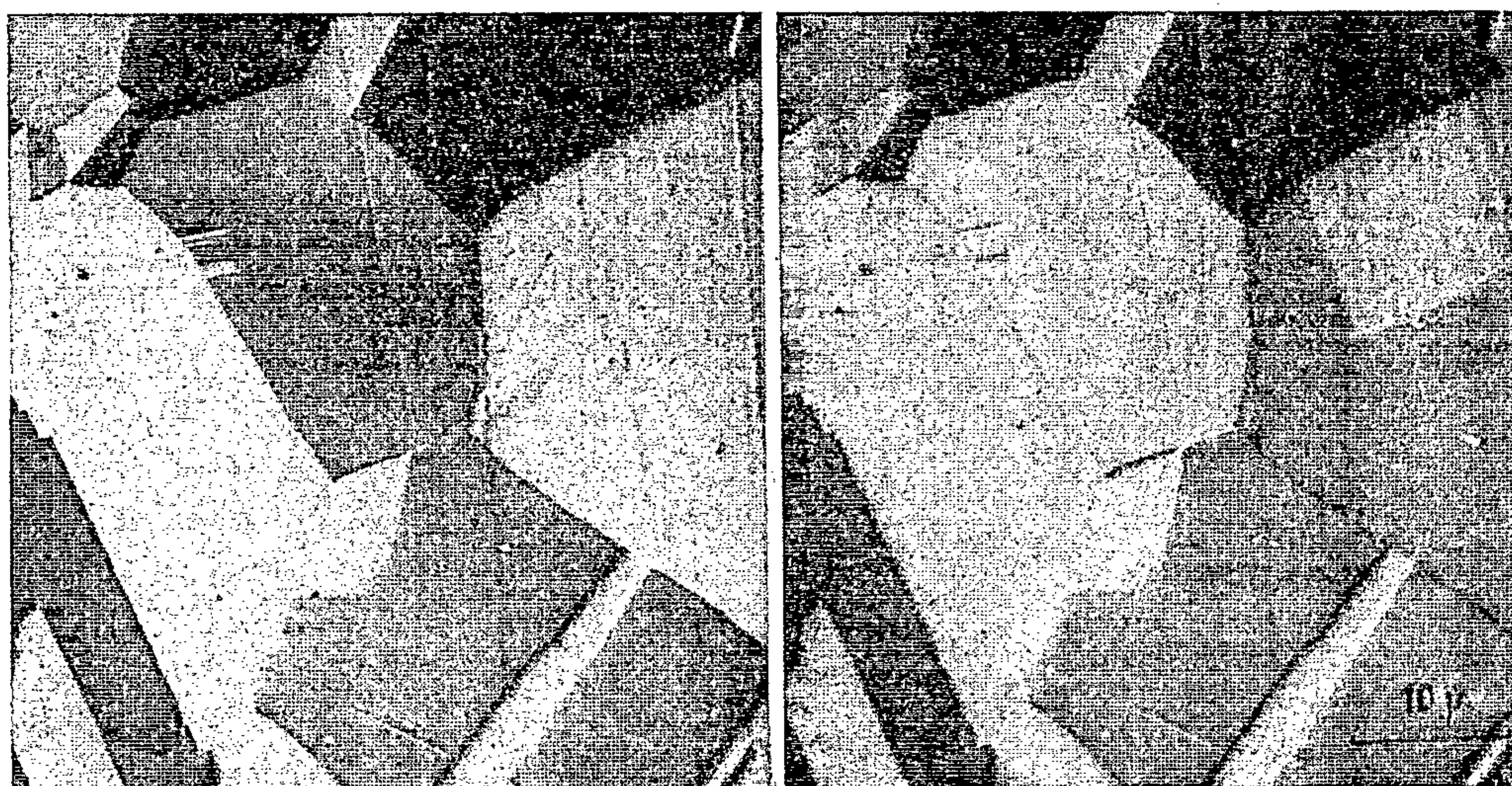
En modifiant les orientations relatives du faisceau incident et du réseau cristallin, on observe des variations très considérables de ces contrastes.

Variation avec l'angle d'incidence. — Nous avons déjà signalé [3] les variations du coefficient d'émission secondaire d'une même plage cristalline avec l'angle d'incidence, pour un azimut donné du plan d'incidence. Ce phénomène est observé sur des métaux divers : fer, cuivre, mumétal, etc. à la température ordinaire, ou même sur du fer γ formé dans l'appareil pendant l'observation au-dessus de 900° et présentant de ce fait de meilleures garanties quant à l'état de sa surface (*fig.* 1 et 2).

Cette variation de l'angle d'incidence est provoquée par une modification de l'inclinaison du canon à ions, qui doit rester très faible pour que la zone observée de l'objet reste éclairée dans de bonnes conditions. Il est difficile d'en déduire une valeur précise de la variation de l'angle d'incidence et ce mode de variation ne peut se prêter ici à une étude quantitative du phénomène.

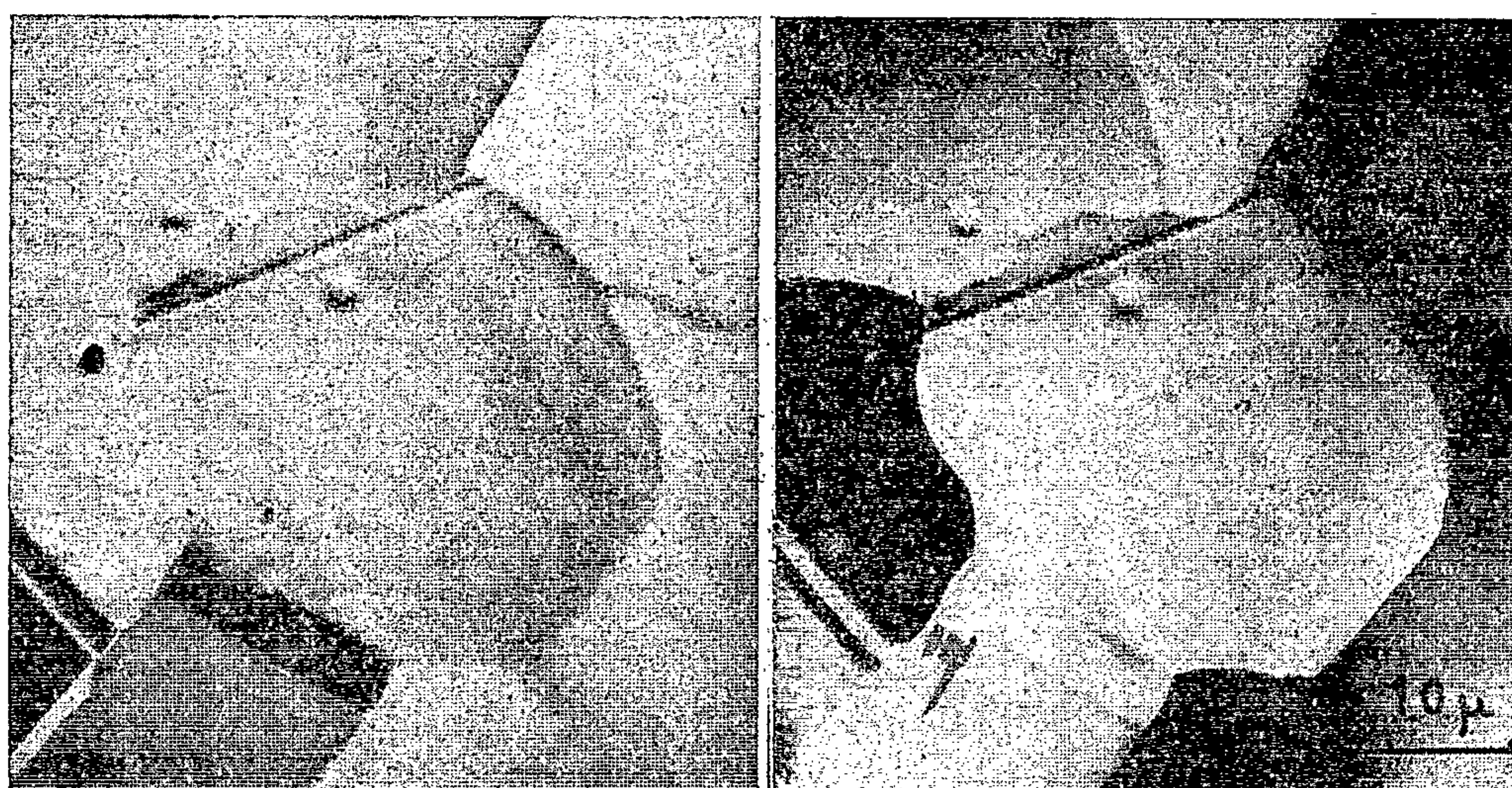
Variation avec l'azimut du plan d'incidence. — Des variations analogues sont obtenues en faisant tourner l'objet autour d'un axe perpendiculaire à la surface observée. Les conditions sont alors mieux définies : pour un angle d'incidence donné, on assiste à des variations relatives importantes entre les contrastes de plages voisines lorsque l'objet tourne d'angles

qui peuvent être faibles (10°) et qui sont à chaque instant connus avec précision. Lorsque l'objet effectue une rotation complète, on peut obtenir toute une série d'aspects différents d'une même zone.



a *b*

Fig. 1. — Mumétal. Variation de l'angle d'incidence.
(Noter l'annulation du contraste entre les plages centrales et l'apparition d'une macle dans le cristal à droite.)



a *b*

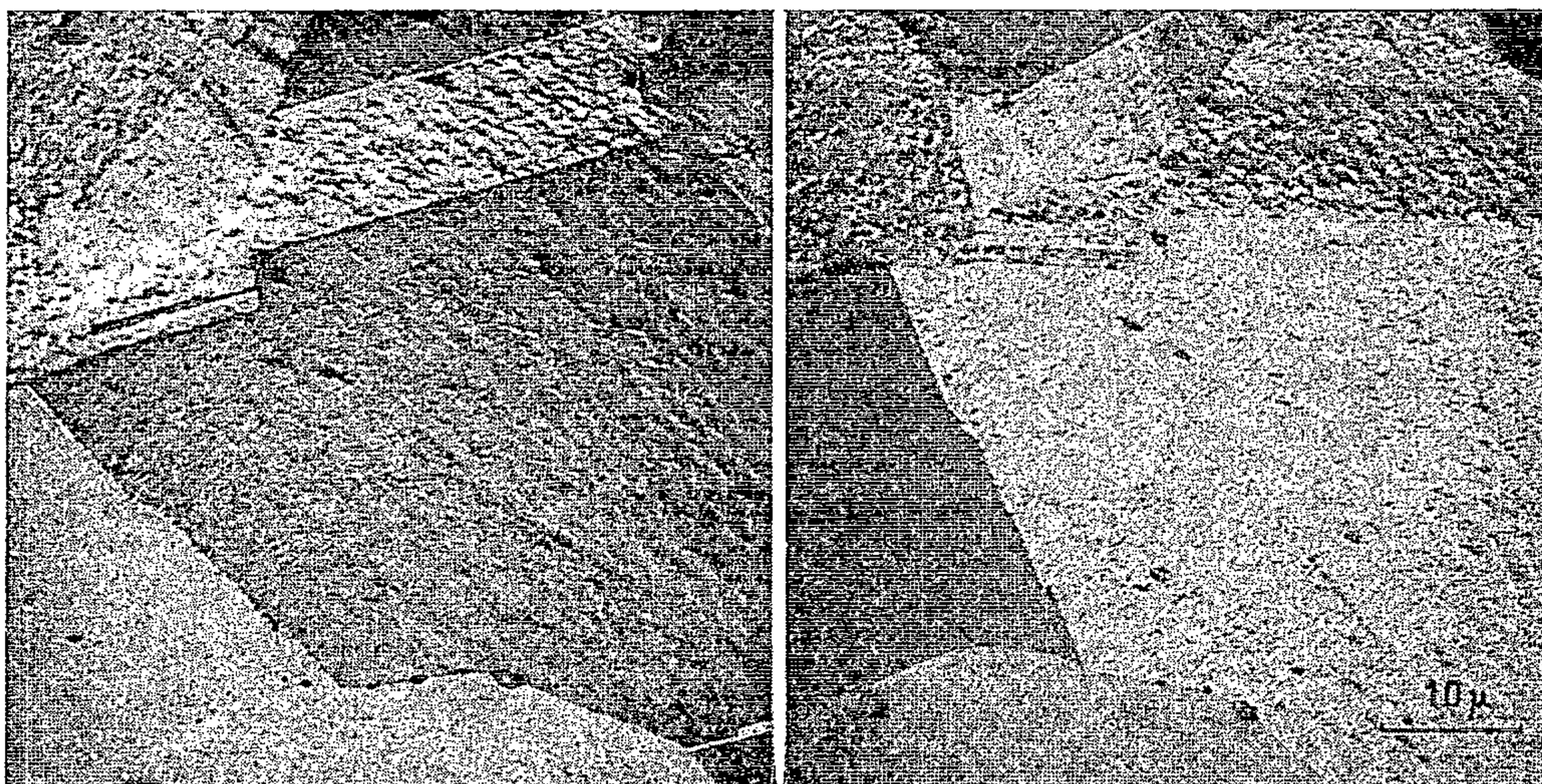
Fig. 2. — Fer γ à 950°. Variation de l'angle d'incidence.

Parmi les nombreuses observations effectuées nous avons choisi à titre d'exemple les photos de la figure 3.

Ces variations sont également observées avec des métaux très divers et avec des faisceaux d'ions dont l'énergie s'étend dans tout le domaine qu'il est possible de couvrir avec l'appareil, soit de 10 à 85 keV.

La mise en évidence de ce phénomène présente un double intérêt. Pour la microscopie par émission secondaire, l'apparition des contrastes et la sensibilité de leur variation avec l'orientation de l'objet peut être un test de l'état de la surface. En outre, la possibilité de choisir l'orientation de l'objet permet d'obtenir des images plus contrastées et l'observation de plus de détails. En particulier, des macles sur des plages cristallines encore peu attaquées peuvent être ainsi mises en évidence.

D'autre part, une telle amplitude dans les variations du coefficient d'émission secondaire indique, dès maintenant, l'importance du rôle que



a *b*

Fig. 3. — Cuivre. Variation de l'azimut du plan d'incidence.
Noter l'inversion des contrastes.
L'angle dont a tourné l'objet est mesurable sur les photographies (15°).

joue l'orientation relative du réseau cristallin et du faisceau incident dans le mécanisme d'émission. Les mesures habituelles de coefficients d'émission secondaire moyens à partir de cibles polycristallines dont les résultats sont donnés dans la littérature, ne mettent pas en évidence le rôle de cette orientation.

Nous nous proposons de commencer l'étude de ce phénomène dans le microscope électronique à émission secondaire lui-même, à partir de faces monocristallines d'orientation connue.

(*) Séance du 12 mars 1962.

(1) L'appareil que nous utilisons est décrit dans : Ch. Fert et R. Simon, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1300; R. Simon, *Thèse*, Toulouse, 1959.

(2) Ce problème reste toutefois difficile. Pour quelques métaux très oxydables, il arrive que ce décapage soit insuffisant : c'est le cas lorsque la vitesse d'oxydation du métal à observer est trop importante et lorsque la pellicule d'oxyde formée, très résistante à la pulvérisation, protège les couches sous-jacentes.

(3) Ch. Fert, N. Colombie, B. Fagot et Phan van Chuong, *C. R. Colloque international du C. N. R. S. sur le bombardement ionique*, Paris, décembre 1961 (sous presse).

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Effets photoélectriques dans les composés graphite-césium.* Note (*) de MM. **Ralph Setton** et **Joseph Bazin** [1], présentée par M. Louis Hackspill.

On sait déjà [2] que le graphite donne avec les métaux alcalins, et en particulier avec le césium, des composés interstitiels de formule bien établie ayant fait l'objet d'un certain nombre d'études.

Dans le but de déterminer les propriétés photoélectriques des composés entre le graphite et le césium, nous avons été amenés à réaliser des cellules photoélectriques du type montré schématiquement dans la figure 1. Une plaque de graphite ceinturée par un fil de nickel est placée dans une ampoule de Pyrex. Une autre électrode constituée par un cadre en fil de Ni lui fait face, des passages étanches de tungstène à travers le verre permettant d'établir des connections électriques avec ces deux éléments. Lorsqu'un vide permanent de 10^{-4} mm Hg a été établi, on distille sur le graphite une certaine quantité de césium qui s'y combine instantanément. On établit alors les connections électriques montrées sur le schéma. Dans l'obscurité, le galvanomètre G ne dévie pas; par contre, un faisceau lumineux dirigé à travers le cadre sur le graphite provoque un courant photoélectrique.

Si maintenant, au lieu d'éclairer cette face du graphite, nous en éclairons l'autre, on constate sur le galvanomètre le passage d'un courant dans le même sens que précédemment. Tout semble donc se passer dans ce cas comme si les électrons arrachés par les photons passent à travers le graphite pour rejoindre l'anode.

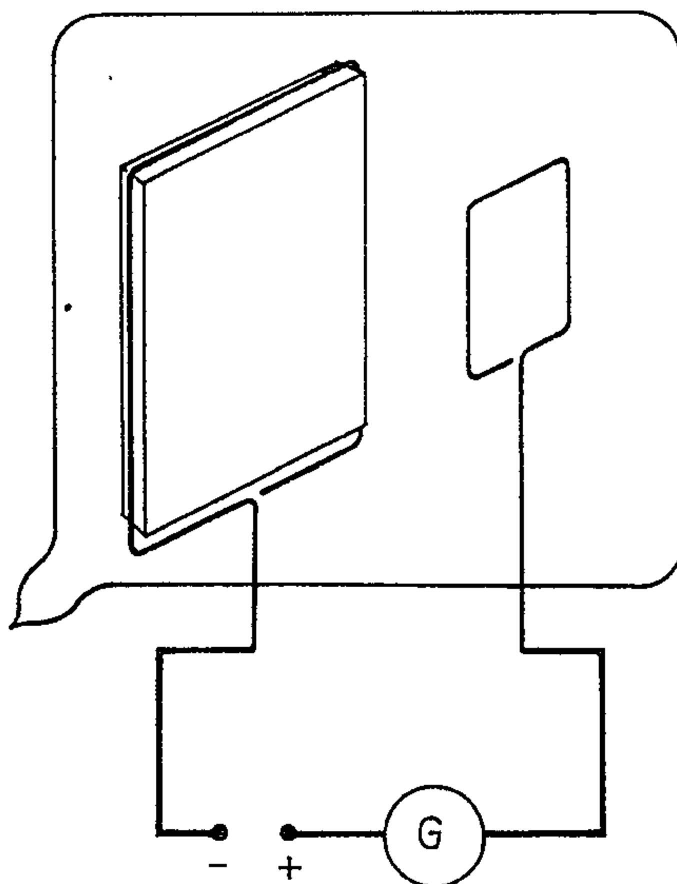


Fig. 1.

Afin de vérifier ce phénomène, la cellule montrée en coupe dans la figure 2 a été réalisée. Elle comporte une cupule cylindrique de graphite reposant sur une base de stéatite et maintenue par un ressort en fil de nickel établissant la connection électrique. Une électrode axiale rectiligne, elle aussi en fil de nickel, constitue une anode « interne » concentrique au

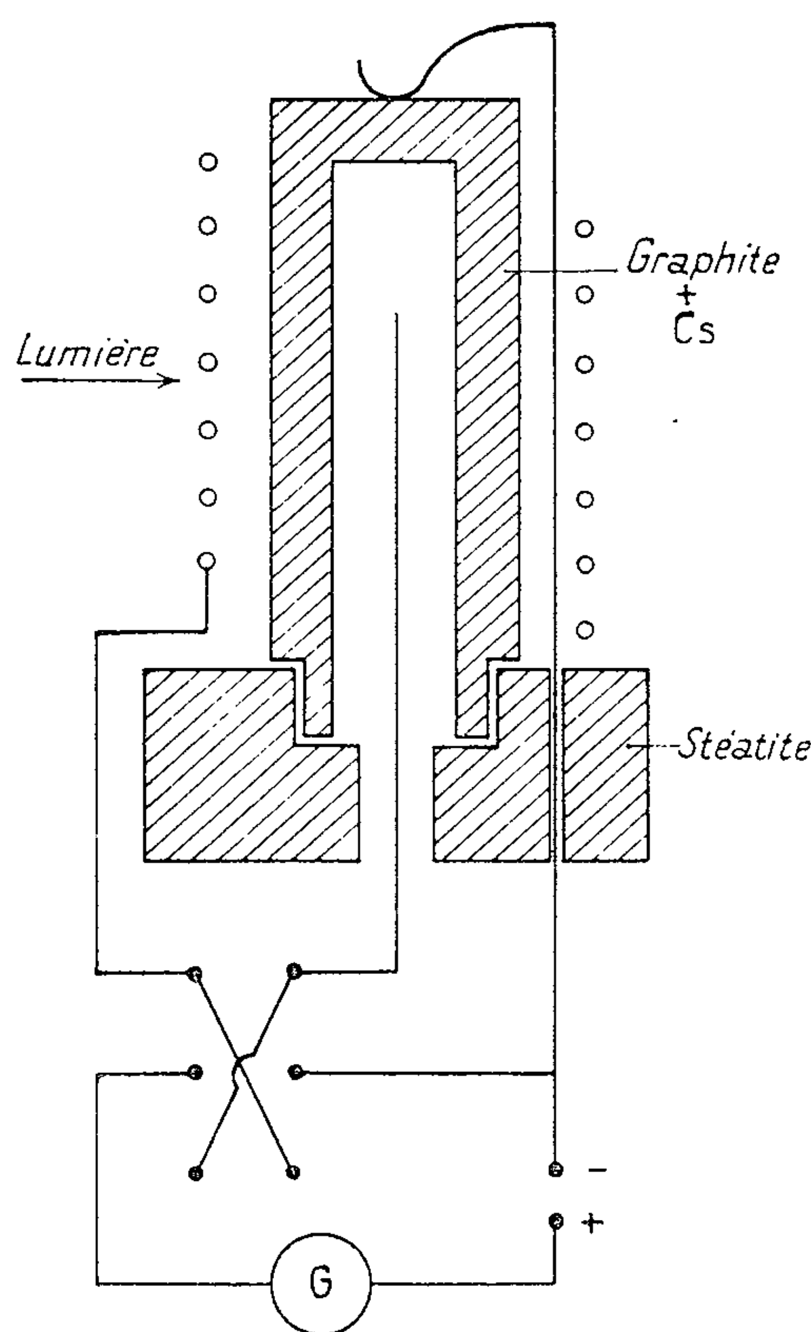


Fig. 2.

cylindre. Une anode « externe » constituée par un fil de nickel en spirale est disposée autour du cylindre de graphite. La cupule, dont les parois ont une épaisseur de 2 mm, est parfaitement étanche à la lumière, et sa face interne se trouve toujours donc dans l'obscurité. L'ensemble est placé dans une enceinte de Pyrex (non figurée) avec possibilité de distiller le césium sur la paroi externe du cylindre.

La cupule étant reliée en permanence au pôle négatif de tension, on peut alors relier successivement l'une ou l'autre des anodes au pôle positif, l'anode inutilisée étant, dans chaque cas, reliée à la cathode afin de ne pas perturber le champ.

La figure 3 montre le courant photoélectrique obtenu avec différentes tensions dans chacun de ces cas, l'éclairement du graphite étant maintenu constant. La courbe I se rapporte au courant dans l'anode « externe », la courbe II au courant dans l'anode « interne ». On voit que pour des

tensions inférieures à 4,5 V, la courbe I est supérieure à la courbe II, mais qu'à partir de cette valeur le courant photoélectrique recueilli sur l'anode « interne » est plus grand.

Les parois internes du cylindre ne pouvant se trouver éclairées, il semble donc que l'on se trouve en présence d'une migration des électrons à travers toute l'épaisseur de la cathode.

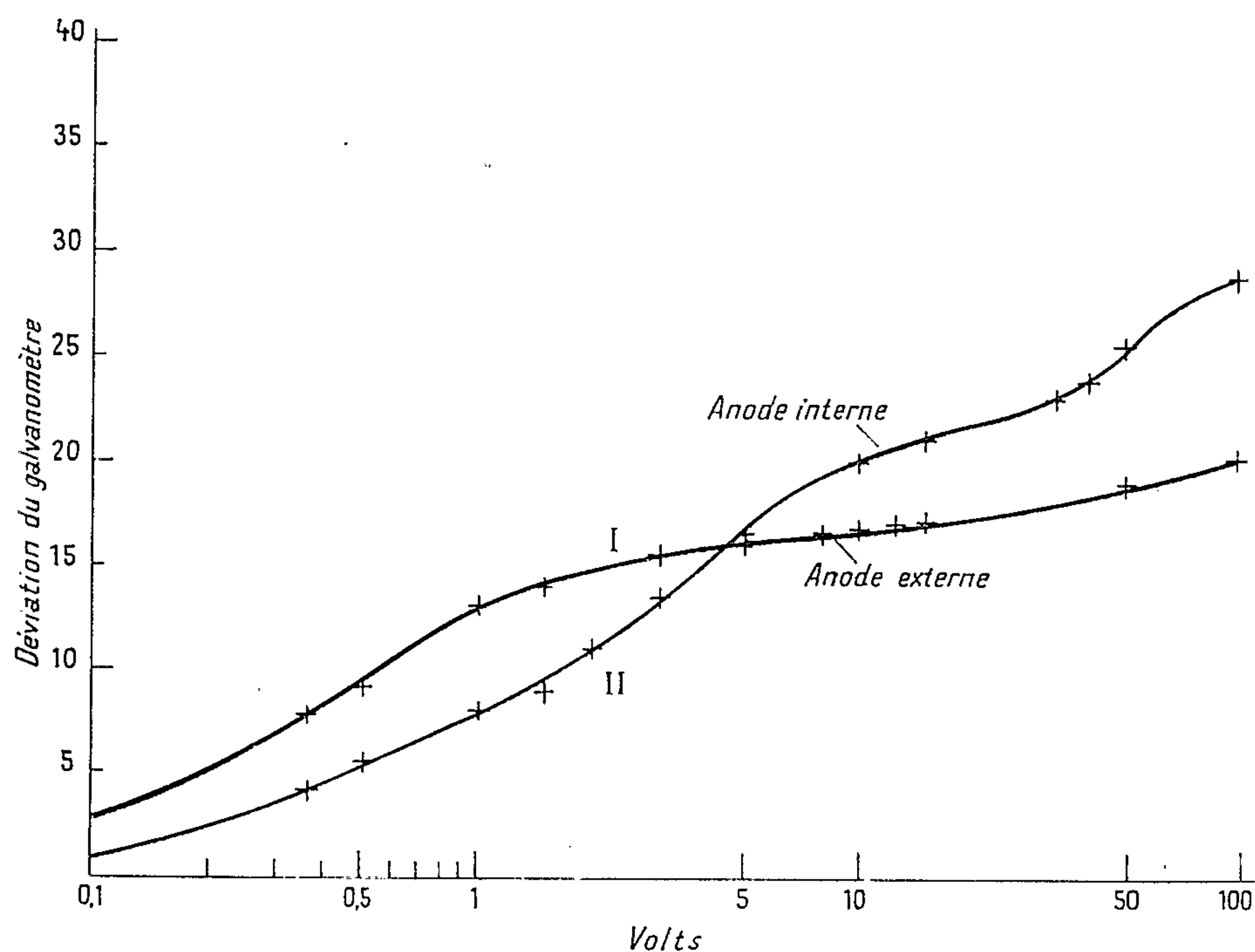


Fig. 3.

Ce phénomène a été reproduit avec différents types de cellules au graphite-césium que nous avons réalisées, les courbes obtenues dans chaque cas étant semblables à celle que nous montrons. Nous poursuivons l'étude de ce phénomène.

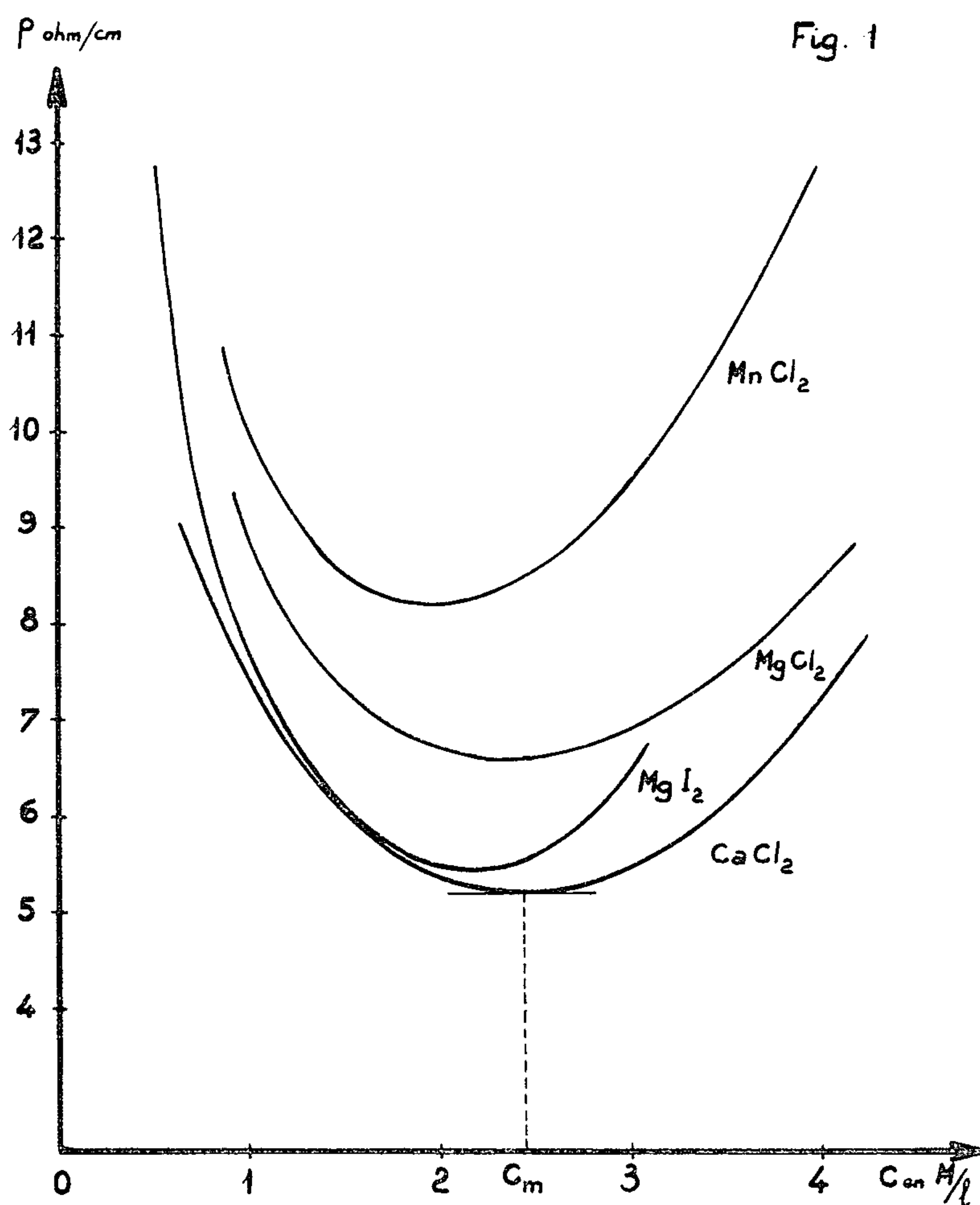
(*) Séance du 12 mars 1962.

(1) Document retiré du pli cacheté n° 13.930, déposé le 19 janvier 1959, ouvert à la demande des auteurs en la séance du lundi 22 janvier 1962.

(2) A. Hérold, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, p. 999.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude physicochimique des solutions salines concentrées. Mesure des résistivités sous pression ordinaire des solutions de certains halogénures à ions bivalents.* Note (*) de MM. **Jean Durivault**, **Claude Garrigue**, **Flabien Lazare**, **Jean Salvinien** et **Pierre Viallet**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Plusieurs auteurs ont donné des résultats expérimentaux partiels au sujet des propriétés physico-chimiques des solutions salines concentrées d'électrolytes forts ([1]) à ([4]). Mais une étude systématique complète de ces propriétés n'a pas été faite jusqu'à ce jour.

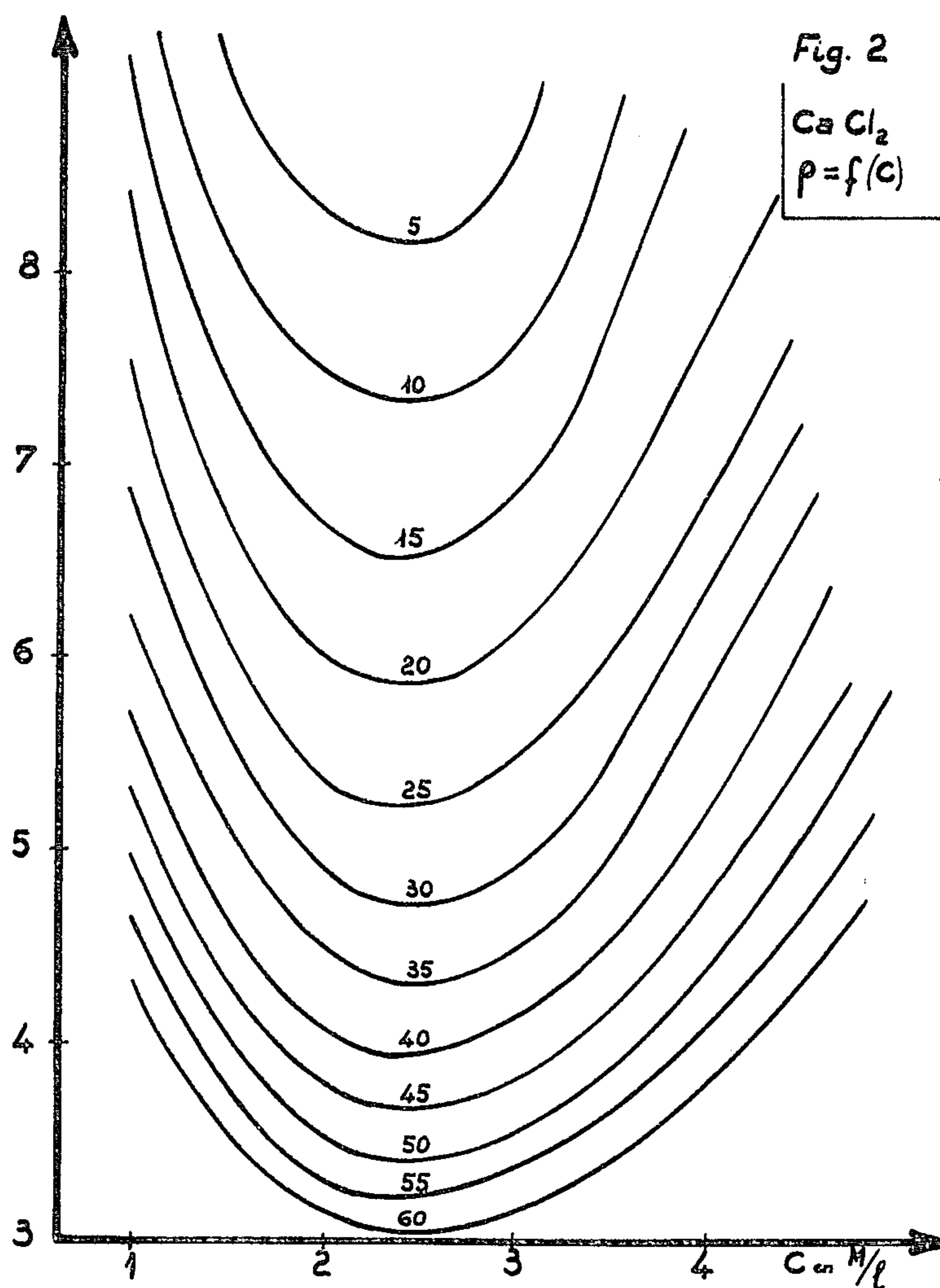


Par ailleurs, il est impossible d'étendre aux solutions salines concentrées les théories proposées pour des solutions diluées.

C'est pourquoi il nous est apparu nécessaire d'entreprendre une étude expérimentale d'ensemble de ces solutions. Dans ce but, le laboratoire de chimie physique de la Faculté des Sciences de Montpellier unit ses moyens

à ceux des laboratoires de recherches de la S. N. P. A., à Pau. Nous donnons ici les premiers résultats obtenus.

J. F. Chambers [4] semble avoir fait les premières mesures de conductivité des solutions concentrées d'halogénures alcalins. Ses résultats nous ont permis de vérifier que notre montage était satisfaisant (pont de Kohlraush à quatre décades alimenté par un générateur B. F., appareil de zéro constitué par un amplificateur à lampes couplé avec un voltmètre),



et d'étalonner notre cellule de mesures dont la constante est égale à 20 cm^{-1}. La fréquence utilisée est 3 000 c/s, fréquence à laquelle les phénomènes de polarisation et l'effet de dispersion de la résistance avec la fréquence sont négligeables.

La figure 1 représente les variations de la résistivité en fonction de la concentration pour plusieurs halogénures à cations bivalents. Les mesures ont été faites à une température $t = 25^\circ \pm 0,1$. Elles présentent un minimum pour une concentration c_m qui paraît indépendante de la tempé-

rature (*fig.* 2). Il est à remarquer que, d'après les mesures de Stokes ([5]), chaque minimum correspond sensiblement au passage par la valeur unité du coefficient d'activité du sel correspondant. Selon Stokes ([5]), l'interprétation des résultats des mesures de tension de vapeur et des nombres de transport pour les solutions considérées, ne conduit à la mise en évidence d'ions complexes que pour les solutions de chlorure de manganèse. Par ailleurs, Hall, Wishaw et Stokes ([6]) signalent que la courbe représentant les variations du coefficient différentiel de diffusion du chlorure de calcium en fonction de la concentration présente un maximum pour une concentration voisine de c_m. Nous nous proposons d'expérimenter sur d'autres halogénures pour savoir s'il s'agit là d'une simple coïncidence ou d'un phénomène général qu'on pourrait sans doute interpréter théoriquement.

Nous avons en outre commencé des mesures de résistivité sous pression variable.

(*) Séance du 12 mars 1962.

([1]) SURYANARAYANA et VENKATESAN, *Trans. Faraday. Soc.*, 54-II, 1958, p. 1709.
([2]) SURYANARAYANA et VENKATESAN, *Acta. Chim. Acad. Sc. Hung.*, 17, 1958, p. 327.
([3]) GELLINGS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 75, 1956, p. 209.
([4]) CHAMBERS, *J. Phys. Chem.*, 62, 1958, p. 1136.
([5]) STOKES, *Trans. Faraday Soc.*, 44, 1948, p. 295.
([6]) HALL, WISHAW et STOKES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1556.

Laboratoires de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Montpellier, et Laboratoires de Recherches de la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine à Pau.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude du pouvoir de répartition des bains de cyanure double de cuivre et de potassium.* Note (*) de Mmes **Marie-Jeanne Barbier** et **Cécile Douillet**, transmise par M. Jean-Lucien Andrieux.

Les auteurs étudient l'influence de la teneur en KCN du bain sur l'ensemble des paramètres jouant sur le pouvoir de répartition.

Le cyanure cuivreux est soluble dans les solutions contenant du cyanure de potassium avec lequel il donne des complexes de formules variées ([1]), ([2]), ([3]) La dissociation de ces complexes se fait en deux étapes caractérisées par des constantes de dissociation et des cinétiques différentes; ceci permet non seulement d'atteindre une très faible concentration en ions Cu^+ dans le bain, mais également de jouer sur l'activité ionique au voisinage de la cathode en agissant sur la vitesse de décharge des ions Cu^+ : la polarisation de concentration varie donc fortement avec la densité de courant.

Nous utilisons, comme nous l'avons exposé dans une précédente Note ([4]) le terme P_r et le dispositif proposé par Haring et Blum pour étudier la répartition des lignes de courant sur une surface cathodique dont les points sont inégalement distants de l'anode.

Toutefois, le rendement du courant en métal déposé à partir d'un bain complexe étant inférieur à 100 %, l'expression algébrique du pouvoir de répartition prend la forme

$$P_r = 100\left[1 - \frac{D_p}{D_e}\left(1 - \frac{e_{ce} - e_{cp}}{E_e}\right)\right],$$

dans laquelle e_{ce} et e_{cp} sont les tensions cathodiques mesurées par rapport à une électrode au calomel.

$E_e = R_e I_e$ est la chute ohmique dans l'électrolyte entre l'anode et la cathode éloignée.

D_e et D_p sont les rendements du courant en métal sur la cathode éloignée et la cathode proche.

Il est donc nécessaire d'introduire un ampèremètre sur chacun des circuits cathodiques. De plus, les cathodes sont le siège d'un dégagement d'hydrogène intense, si bien que nous avons été amenées à placer les siphons capillaires de prise de potentiel derrière les cathodes en perçant celles-ci d'un trou central dont le diamètre correspond à celui du capillaire ([5]). Le rapport des distances de l'anode aux deux cathodes est égal à 5.

La lecture des intensités I_e et I_p et la pesée des cathodes permet de déterminer D_e et D_p. On mesure d'autre part les termes e_{ce}, e_{cp} et E_e comme nous l'avons indiqué ([4]).

Nos essais portent sur des bains dont la concentration en CuCN est égale à 0,5 mole/l et la teneur en KCN variable; aucun agent d'addition n'est

introduit. Une série d'expériences préliminaires nous a permis de préciser tout d'abord que la tension cathodique se stabilise dans le temps, dans la mesure où l'on opère sous faible densité de courant (0,1 à 0,25 A/dm²) : le calcul de P_r à partir de ces tensions est donc justifié. Nous avons ensuite étudié les variations du rapport D_p/D_e en fonction de la densité de courant au cours d'une série d'expériences représentées sur la figure 1. Nous voyons que, dans le domaine étudié, D_p/D_e diminue lorsque la densité de courant croît. Il en résulte une correction de la distribution ohmique qui conduit à trouver pour les bains complexes, des valeurs du pouvoir de répartition très supérieures à celles trouvées en bain simple.

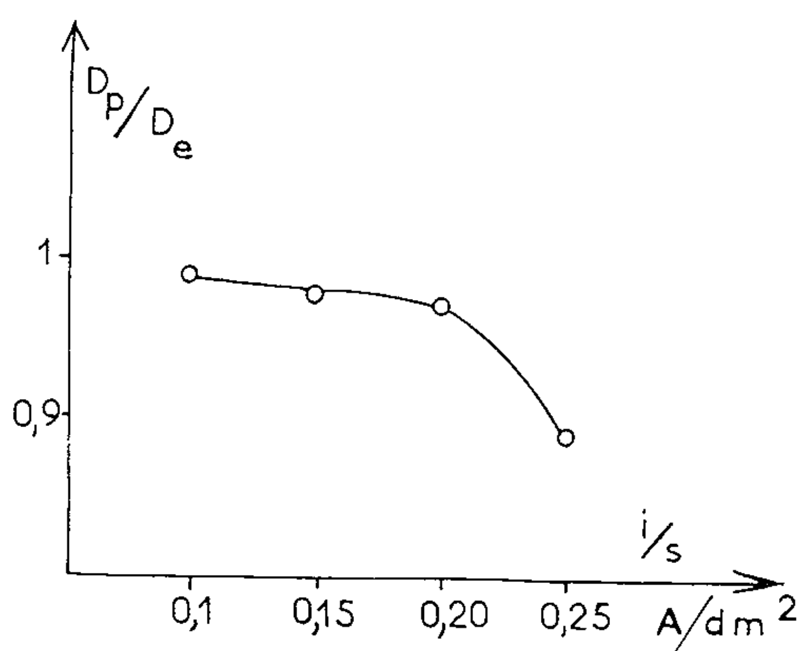


Fig. 1.

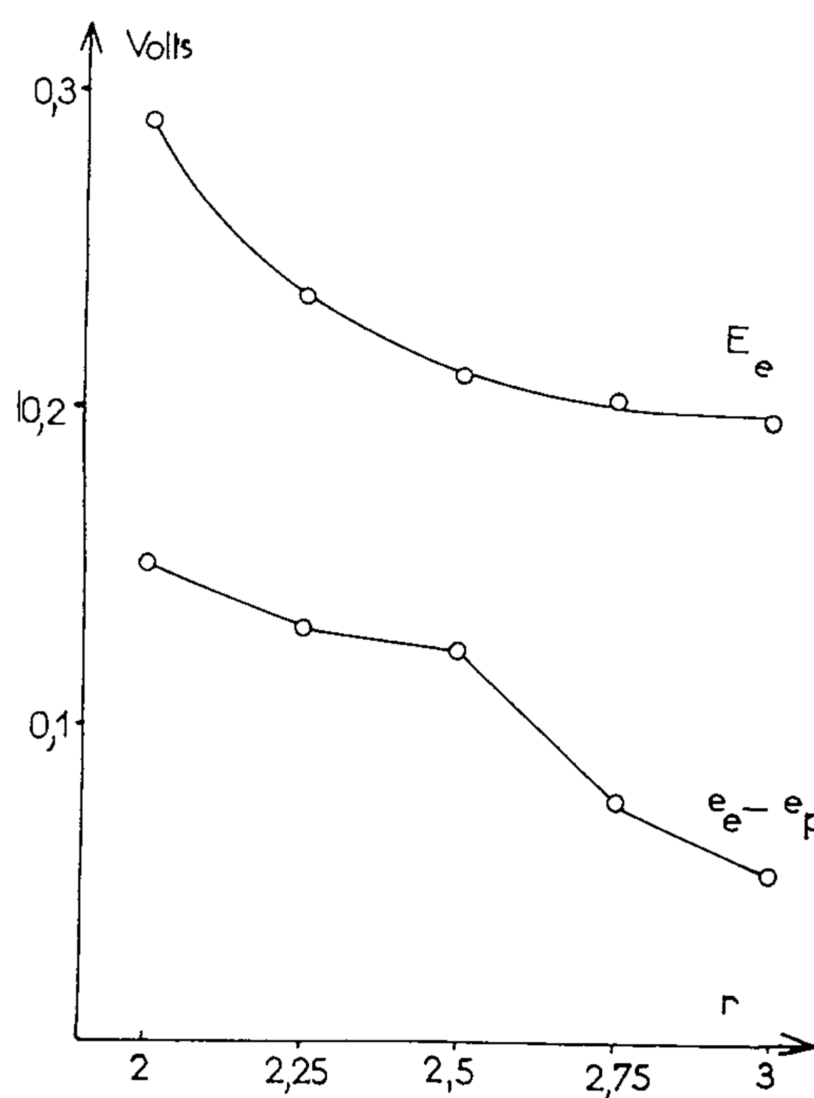


Fig. 2.

Nous adoptons la valeur maximale $i/s = 0{,}25$ A/dm² pour étudier l'influence de la teneur en KCN du bain contenant 0,5 mole de CuCN par litre sur la valeur du pouvoir de répartition. Nous avons fait varier le rapport molaire $r = \text{KCN}/\text{CuCN}$ entre 2 et 3.

Les rendements D_p et D_e diminuent lorsque r augmente.

r	2.	2,25.	2,5.	2,75.	3.
D_e %	95,2	84,5	66,3	29,5	10,3
D_p %	84,6	69,7	52,6	23,4	10,6

L'expérience montre que la conductivité spécifique du bain va en augmentant avec le nombre d'ions K^+ présents en solution, le cuivre étant presque totalement engagé sous forme complexe : $Cu(CN)_3^{--}$ et $Cu(CN)_4^{---}$ (3).

La diminution de la conductivité entraîne une diminution de E_e (*fig.* 2). La différence $e_{ce} - e_{cp}$ (*fig.* 2) décroît également; c'est donc que la variation de la polarisation en fonction de la densité de courant est moins rapide lorsque la concentration en ions Cu^+ passe de 10^{-17} ($r = 2$) à 10^{-24} ($r = 3$) ([5]).

Le rapport $(e_{ce} - e_{cp})/E_e$ passe par un maximum au voisinage de $r = 2{,}5$, tandis que le rapport D_p/D_e (*fig.* 3) accuse un minimum pour la même valeur de r.

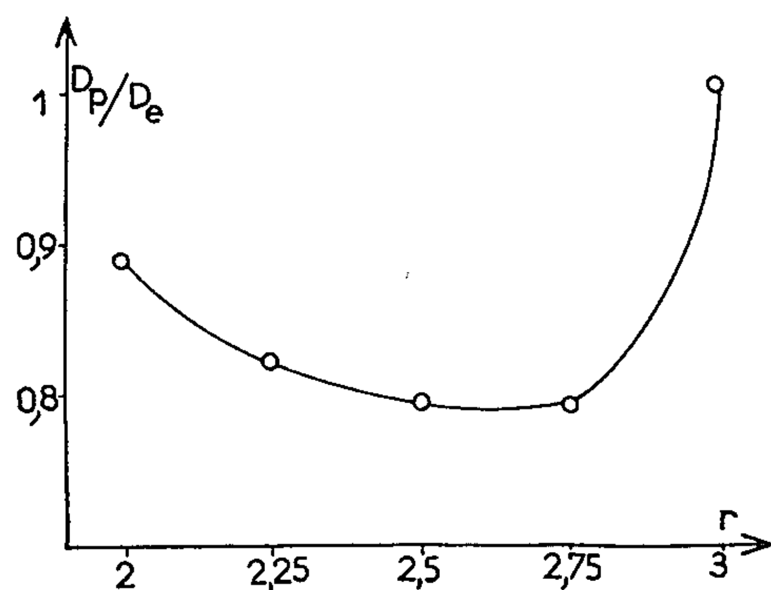


Fig. 3.

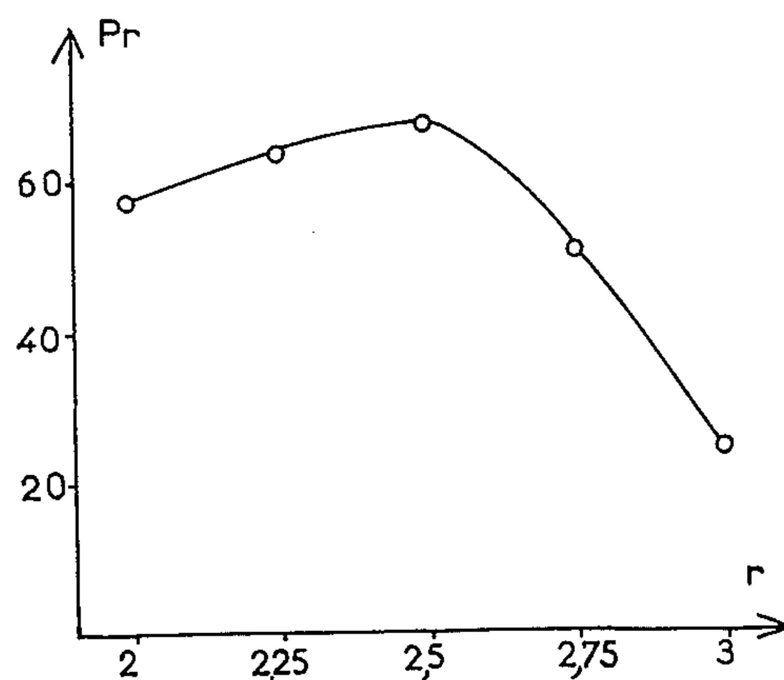


Fig. 4.

Ces deux effets justifient l'existence d'un maximum sur la courbe présentant les variations du pouvoir de répartition en fonction de r (*fig.* 4).

Si l'on veut obtenir un dépôt présentant une bonne uniformité d'épaisseur à partir d'un bain ne contenant aucun agent d'addition, on peut utiliser une densité de courant de $0{,}25$ A/dm² si la composition du bain se situe aux environs de la valeur $r = 2{,}5$. Le rendement du courant en métal est convenable et la dissolution de l'anode régulière.

(*) Séance du 12 mars 1962.

(1) BASSET et CORBETT, *J. Chem. Soc.*, 125, 1924, p. 1660.

(2) TRUTHE, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 76, 1912, p. 129.

(3) H. P. ROTHBAUM, *J. Elec. Soc.*, 104, 1957, p. 682-686.

(4) M. J. BARBIER et C. DOUILLET, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 864.

(5) PIONTELLI, BIANCHI et ALETTI, *Z. Elektrochem.*, 56, 1952, p. 86-93.

(*École Nationale Supérieure d'Électrochimie et d'Électrométallurgie de Grenoble, Laboratoire de Chimie Minérale et Électrochimie.*)

MÉTALLURGIE. — *Énergies d'activation pour le fluage de l'uranium polycristallin.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre André** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a déterminé les énergies d'activation pour le fluage de l'uranium polycristallin en étudiant la variation de la vitesse de déformation avec la température. La valeur constante obtenue au-dessus de 580°C suggère que le fluage de l'uranium, dans ce domaine de températures, est régi par un mécanisme de déplacement des dislocations dont la chaleur d'activation est celle de l'autodiffusion.

Diverses études systématiques ont été déjà publiées sur le fluage de l'uranium polycristallin ([1]), ([2]). Ces études donnent essentiellement la vitesse de fluage secondaire en fonction de la tension appliquée, à différentes températures. La dispersion des résultats est trop importante pour servir de base de départ à une étude fondamentale du phénomène. Gardiner et al. ([3]) ont cependant étudié le fluage secondaire, entre 450 et 650°C, sous atmosphère d'argon, de polycristaux d'uranium d'origine anglaise. Ils ont trouvé une énergie d'activation de 49,6 ± 3,4 kcal/mole, sans préciser à quel mécanisme de déformation elle correspondait.

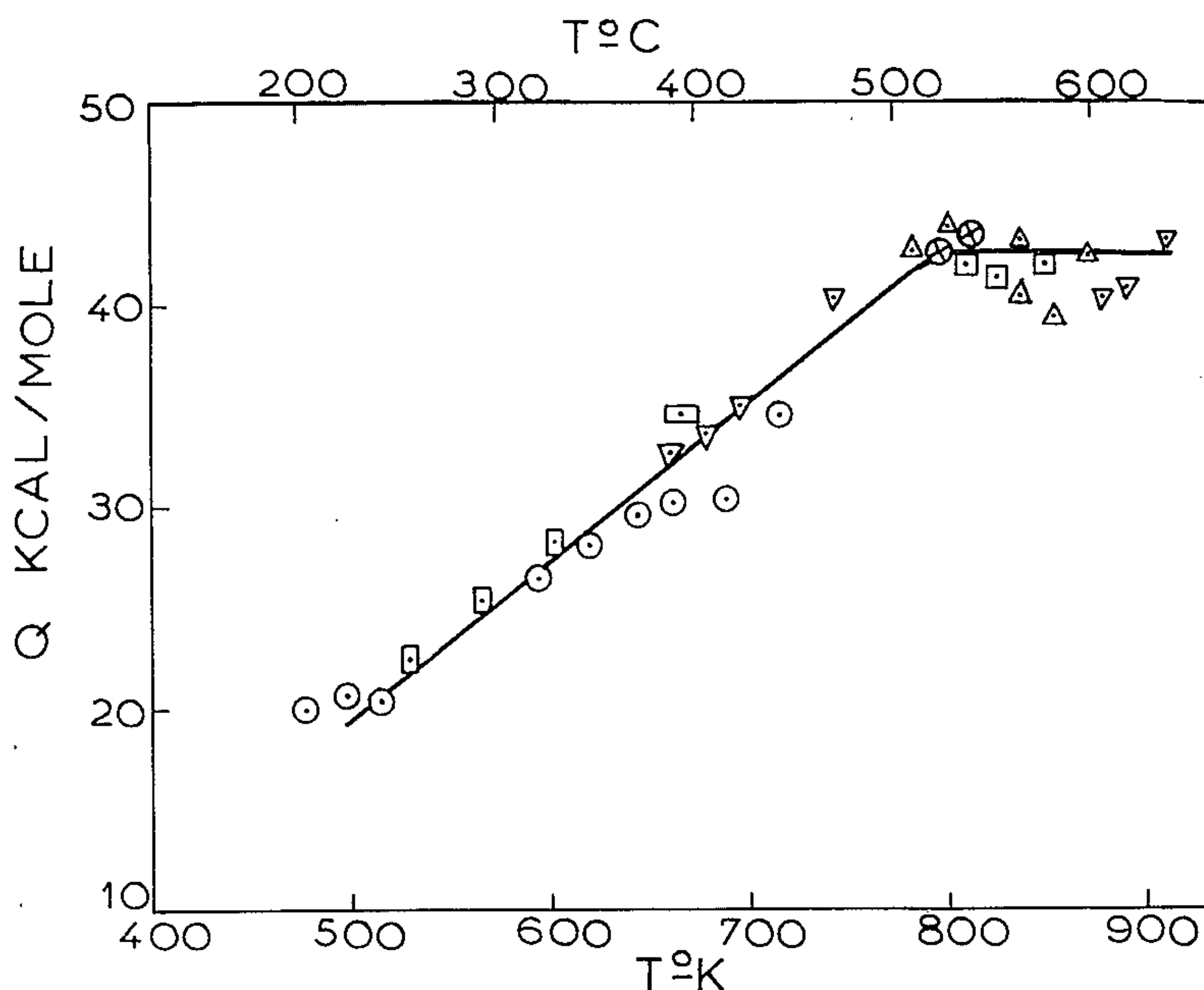
Tableau I.

Énergies d'activation pour le fluage en α des polycristaux d'uranium.

Échantillon.	T_1 (°K).	T_2 (°K).	T_m (°K).	ΔT (°K).	e'_1 $(10^{-4}\,\frac{\Delta l}{l}/\text{h})$.	e'_2 $(10^{-4}\,\frac{\Delta l}{l}/\text{h})$.	$\frac{e'_2}{e'_1}$.	Q (kcal/mole).
F 8 □ ...	666	701	684	35	6,0	22,0	3,66	34,6
F 9 ⊗ ...	788	805	796	17	9,0	16,0	1,77	42,6
	805	822	813	17	12,0	21,0	1,75	43,5
F 11 ⊙ ...	465	489	477	24	5,0	14,0	2,80	20,0
	492	504	498	12	6,0	5,0	1,66	20,7
	504	527	515	23	8,0	20,0	2,50	20,4
	583	605	594	22	7,0	16,0	2,28	26,5
	605	635	620	30	6,0	9,0	3,00	28,1
	635	653	644	18	8,0	15,0	1,90	29,6
	653	671	662	18	7,0	13,0	1,86	30,2
	671	696	689	25	8,0	18,0	2,25	30,3
	696	716	706	20	8,0	16,0	2,00	34,5
F 12 □ ...	801	819	810	18	9,0	16,0	1,78	42,0
	819	831	825	12	18,0	26,0	1,44	41,2
	831	848	839	17	18,0	30,0	1,67	42,0
F 14 ...	773	793	783	20	1,7	3,4	2,01	42,8
	793	810	801	18	2,8	6,0	1,79	44
	827	846	837	19	10,0	18,0	1,80	43,3
	846	862	854	16	13,0	20,0	1,54	39,4
	862	881	871	19	20,0	32,0	1,70	42,5
F 16 ▯ ...	521	536	529	15	3,0	5,5	1,83	22,5
	553	576	565	23	8,0	20,0	2,50	25,4
	594	610	602	16	8,0	15,0	1,87	28,3
...	......	...	......	...	...	...	...	...

Le but de notre étude est de préciser les mécanismes présidant au fluage, en déterminant la variation de la vitesse de déformation en fonction de la température, suivant la méthode différentielle préconisée par Dorn ([4]). Celle-ci consiste à laisser fluer l'échantillon sous tension constante à une température T_1 puis à élever (ou abaisser) brusquement la température jusqu'à T_2 ($\Delta T \simeq 20^{\circ}C$). On note les vitesses de fluage e'_1 et e'_2 correspondant au même allongement où a lieu le changement de température.

On montre que $e' = A(\sigma, s) \exp(-Q/RT)$; où σ, tension appliquée; s, facteur dépendant de la sous-structure; Q, énergie d'activation pour le fluage; T, température absolue.



Variation de l'énergie d'activation en kilocalories par mole en fonction de la température pour le fluage de l'uranium en phase α. (Les symboles des points expérimentaux correspondent à ceux des échantillons portés sur le tableau I.)

La sous-structure étant la même pour un allongement donné on a

$$Q = R \frac{T_1 T_2}{\Delta T} \log \frac{e'_2}{e'_1},$$

Q est la valeur de l'énergie d'activation correspondant à la moyenne des températures T_1 et T_2.

Dans le domaine de températures où un seul mécanisme de fluage intervient, on doit obtenir une valeur constante de l'énergie d'activation. Par contre, si plusieurs mécanismes sont en cause, la valeur de Q observée est la moyenne entre les différentes énergies d'activation correspondant à chaque mécanisme.

L'uranium polycristallin utilisé est de pureté nucléaire courante, laminé à froid de 60 % de 1,1 à 0,6 mm. Après un recuit d'homogénéisation de 48 h à 640°C, la grosseur de grain est de 30 μ en moyenne. La vitesse de fluage secondaire étant trop faible au-dessous de 550°C ($\leq 10^{-5}$/h), nous avons fait nos mesures au cours du fluage primaire. Les résultats de Dorn sur différents métaux ([4]) confirment que les énergies d'activation sont les mêmes, qu'on se trouve, pour une courbe de fluage donnée, en fluage primaire ou en fluage secondaire.

La tension appliquée est de 800 g/mm² sauf pour F_{16} où $\sigma = 1215$ g/mm². On vérifie alors que σ ne dépend pas de la tension pourvu qu'on ait $\sigma < 10^{-3}$ G ([5]) (G = module de cisaillement).

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-contre et résumés par la figure. Nous en proposons l'interprétation suivante :

Au-dessus de 580°C, la courbe Q (T) présente un palier dont la valeur est 42 ± 2 kcal/mole. Cette valeur est comparable à celle trouvée par Adda ([6]) pour l'autodiffusion de l'uranium α mesurée par les radiotraceurs.

Deux mécanismes de fluage peuvent être régis par l'autodiffusion, soit la montée des dislocations-coins, soit le mouvement des dislocations-vis présentant des crans.

C'est l'étude de la variation de la vitesse de fluage avec la tension à température constante, qui nous permettra de montrer ultérieurement si l'un des deux mécanismes est prépondérant.

(*) Séance du 12 mars 1962.

([1]) J. Bernard et B. Boudouresques, *Propriétés physiques et mécaniques de l'uranium*, Note C. E. A., n° 157, 1956.

([2]) A. N. Holden, *Physical Metallurgy of uranium*, Addison Wesley, New York, 1958, p. 71-73,

([3]) A. G. Young, K. M. Gardiner et al., *Journal des Matériaux nucléaires*, (3), 2, 1960, p. 234-247.

([4]) J. E. Dorn, *Activation energies for creep, Creep and recovery A. S. M.* (Cleveland, 1957, p. 258-259).

([5]) D. Mac Lean et K. F. Hale, *The stress sensitivity of creep. Symposium on structural processes in creep, Iron and Steel Inst.*, Londres, 1961, p. 86.

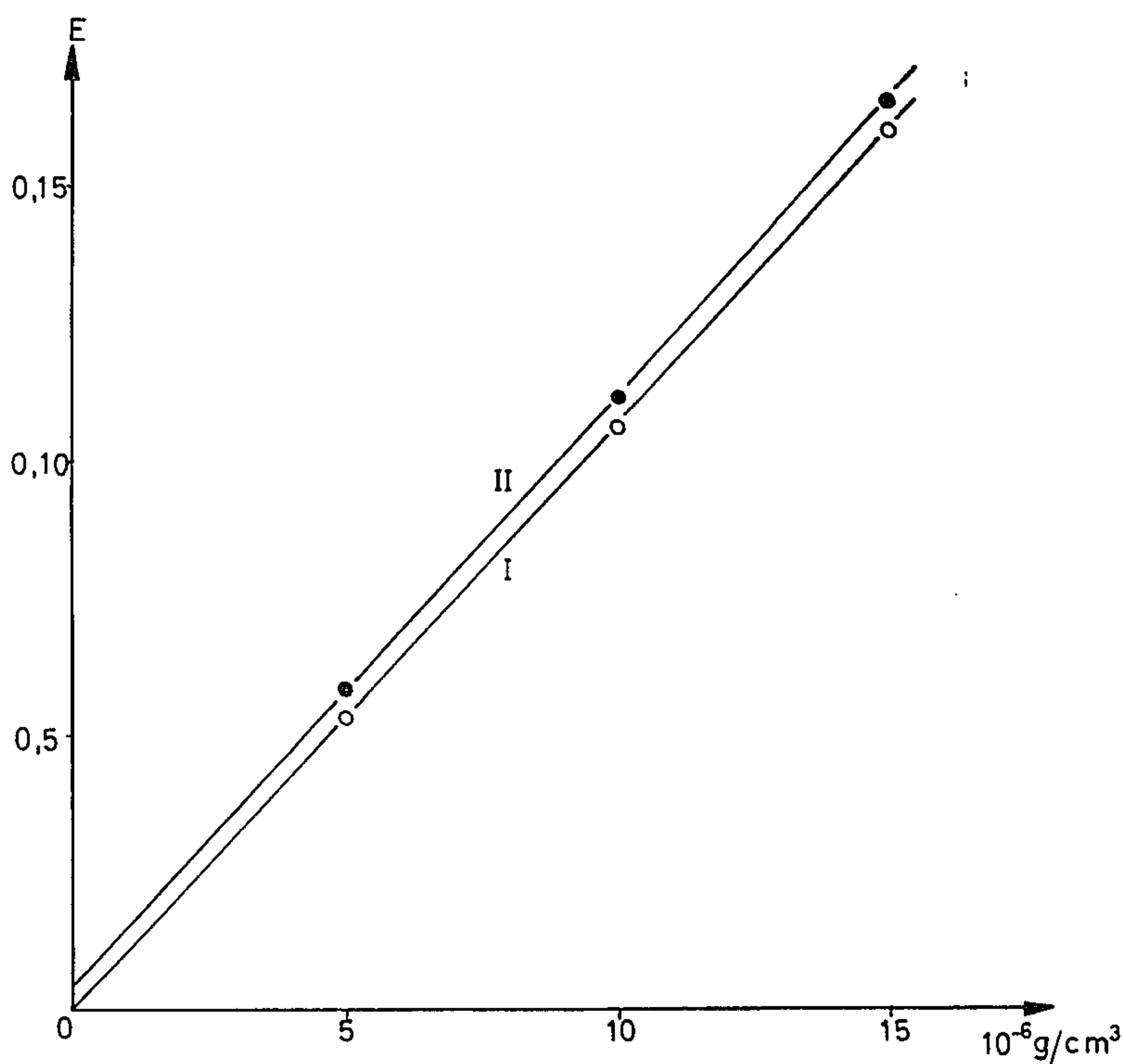
([6]) Y. Adda et A. Kirianenko, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 445-447.

([7]) H. Conrad, *Evaluation of creep and stress rupture, Mechanical behavior of material at elevated temperatures*, Mc Graw-Hill. New-York, 1961, p. 199.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Détermination quantitative des groupes terminaux dans un polystyrène.* Note (*) de MM. **Hermann Kämmerer** et **François Rocaboy**, présentée par M. Georges Champetier.

L'incorporation dans une chaîne de polystyrène des produits de décomposition d'un catalyseur a été mise en évidence au moyen d'un peroxyde caractérisé par la présence d'un atome de brome ([1]). L'obligation d'une détermination quantitative de l'halogène limite cependant l'intérêt de cette méthode, la marge d'erreur étant dans la plupart des cas de l'ordre ± 0,3 %. Très répandue en raison de sa précision, la méthode utilisant les éléments radioactifs permet de déterminer sans difficulté la quantité de catalyseur ou de ses produits de décomposition, incorporée dans des macromolécules ayant un poids moléculaire de 10^6.



Une nouvelle méthode, supposée aussi précise et d'application très facile, a été mise au point en faisant appel à un peroxyde contenant des groupes azobenzène. Comme le montrent des études détaillées effectuées à 450 mμ, les produits de décomposition du diacylperoxyde de l'acide *p*-benzèneazobenzénique (point de décomposition 147-148°C; $C_{26}H_{18}N_4O_4$, calculé %, N 12,43; trouvé %, N 12,39) sont fixés sur les chaînes de polystyrène ([2]) par des liaisons de covalence.

Après une soigneuse purification, le polymère a été fractionné par précipitation. Les 12 fractions obtenues présentent, en solution dans le chloroforme, un maximum d'absorption à 326 mμ, tandis qu'un polystyrène obtenu en polymérisant dans les mêmes conditions le monomère avec du peroxyde de dibenzoyle ne manifeste, à cette longueur d'onde, qu'une absorption très faible.

La courbe I de la figure 1 montre la variation de l'extinction du catalyseur, en solution dans le chloroforme, pour diverses concentrations; $\lambda = 326$ mμ, $d = 1$ cm.

Une addition de polystyrène (1 g/l) aux solutions de catalyseur entraîne une augmentation de l'extinction de ce dernier : courbe II. La courbe II sera retenue comme courbe d'étalonnage pour la détermination des groupes terminaux du polymère coloré.

TABLEAU I.

Résultats de la détermination quantitative des groupes terminaux obtenus pour un polystyrène fractionné, à partir des mesures d'extinction E dans le chloroforme $\lambda = 326$ mμ; $C = 1 \cdot 10^{-3}$ g/cm³; $d = 0,2$ cm; $\overline{M}_\eta$(3) obtenu par mesures de viscosité dans le toluène.

Fraction.	E*.	Teneur en peroxyde (g/cm³.10³).	$\overline{M}_n . 10^{-3}$.	$\overline{M}_\eta . 10^{-3}$.	$\overline{M}_w . 10^{-3}$.	$(\overline{M}_\eta/\overline{M}_n)_{UV}$.	$(\overline{M}_\eta/\overline{M}_n)_{IR}$(4).
F 10......	1,253	0,0537	8,00	8,45	-	1,06	0,7
F MEK (**).	0,994	0,0444	9,75	12,8	-	1,3	-
F 9.......	0,913	0,0406	10,7	18,5	-	1,7	1,2
F 8.......	0,587	0,0259	17,0	22,4	-	1,3	1,0
F 7.......	0,459	0,0206	21,5	30,2	29,0	1,4	1,0
F 6.......	0,364	0,0163	27,4	34,6	39,4	1,26	0,9
F 5.......	0,273	0,0121	37,4	48,4	-	1,3	1,0
F 4.......	0,263	0,0116	38,5	65,8	-	1,7	1,2
F 3.......	0,241	0,0106	42,1	92,8	110,0	2,2	1,6
F 1 *b* (***).	0,318	0,0141	31,6	102,2	113,9	3,2	1,8
F 2.......	0,227	0,0100	44,8	121,9	-	2,7	1,8
F 1.......	0,101	0,00834	53,8	149,5	-	2,8	2,3
F 1 *a* (***).	0,127	0,00544	82,7	195,8	-	2,4	1,6
F T(****). .	0,369	0,0165	27,0	63,3	75,9	2,3	1,8

(*) Mesures effectuées avec un Spectral photometer PM_4 Q II Zeiss.

(**) Fraction obtenue par élution de la colonne d'alumine ayant servi à purifier le polymère (10 % environ).

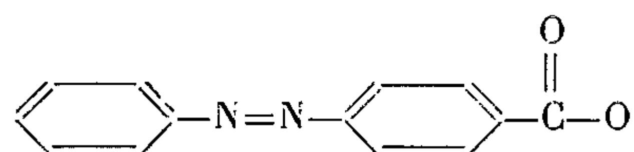
(***) F_{1a} et F_{1b}, fractions obtenues en sous-fractionnant F_1.

(****) Polystyrène brut ayant traversé la colonne d'alumine et soumis au fractionnement.

On s'est assuré de la variation de l'absorption du polystyrène coloré, en fonction de la concentration et l'on a constaté que celle-ci obéit effectivement à la loi de Lambert-Beer à 326 mμ. Les résultats de la détermination quantitative des groupes terminaux, basée sur les mesures d'extinctions, sont rassemblés dans le tableau I. On admet de façon générale que la plupart des molécules de polystyrène résultent de la combinaison de deux radicaux, principalement de deux macroradicaux. Chaque molécule de

polystyrène contient dès lors deux groupes terminaux, c'est-à-dire 1 mol de peroxyde.

Nous avons, en outre, supposé que seuls des radicaux du type



seraient incorporés dans le polymère. Les résultats de l'hydrolyse révèlent que 88,5 % des groupes terminaux sont constitués par des groupes esters.

L'hypothèse de deux groupes terminaux par molécule de polystyrène étant généralement admise, on peut calculer le poids moléculaire moyen en nombre $\overline{M}_n$. La détermination des poids moléculaires par mesure de diffusion de lumière $\overline{M}_w$, confirme les résultats obtenus par viscosimétrie. Nous avons obtenu $\overline{M}_\eta$ en utilisant une relation établie à partir de mesures de pression osmotique ([3]). Le rapport $\overline{M}_\eta/\overline{M}_n$ devrait, dans ces conditions, être égal à l'unité, ce qui a lieu jusqu'à $\overline{M}_\eta = 60\,000$.

Les quotients obtenus indépendamment, au moyen des spectres infrarouges ([4]), sont constamment inférieurs aux présents résultats mais s'élèvent également à partir de $\overline{M}_\eta = 70\,000$. Cet accroissement peut être dû :

1° à une augmentation de l'extinction résultant de l'autooxydation du polystyrène;

2° à une perte de sensibilité de la méthode au fur et à mesure que les poids moléculaires s'élèvent;

3° enfin à une ramification du polystyrène, ce que nous estimons plus vraisemblable.

Nous pensons qu'il est possible d'accroître la portée de cette méthode en recherchant le maximum de précision dans les mesures d'extinction.

La méthode décrite semble s'appliquer particulièrement à l'étude de la structure des macromolécules.

(*) Séance du 12 mars 1962.

([1]) W. Kern et H. Kämmerer, *J. prakt. Chem.*, 161, 1941, p. 81; *Makromolekulare Chem.*, 2, 1948, p. 127.

([2]) H. Kämmerer, F. Rocaboy et W. Kern, *Makromolekulare Chem.*, 51, 1962, p. 220.

([3]) $\eta = 1{,}1.10^{-4}.M^{0{,}725}$. F. Danusso et G. Moraglio, *J. Polymer. Sc.*, 24, 1957, p. 166.

([4]) H. Kämmerer, F. Rocaboy, K. G. Steinfort et W. Kern, *Makromolekulare Chem.*, 52, 1962 (sous presse).

(*Institut für Organische Chemie, Mayence*
et *École Supérieure de Physique et de Chimie, Paris.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude spectrographique de la coloration des résines formophénoliques.* Note (*) de MM. **Jean Petit** et **Mihailo S. Jaćović**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude spectrophotométrique dans le visible des corps prenant naissance par condensation en milieu basique entre le phénol et le formol, montre la présence de trois bandes d'absorption. Celle dont le maximum est situé à 560-575 mμ est due à l'oxydation de groupements inclus dans le réseau macromoléculaire. Les deux autres (360 et 390 mμ) sont indépendantes de la présence d'oxygène et se retrouvent dans les produits intermédiaires de la condensation.

Dans une précédente Note ([1]) nous avions mis en évidence l'action déterminante de l'oxygène dans la formation de polycondensats colorés lorsque le phénol réagit sur l'aldéhyde formique.

Au cours de ce travail, nous avons cherché à caractériser la coloration observée d'une façon plus précise et surtout à étudier les particularités spectrales des groupes chromophores suivant les conditions expérimentales de condensation.

Condensation en présence d'oxygène en milieu basique. — Le mélange réactionnel (1 mole de phénol, 2 moles de formaldéhyde en solution aqueuse à 30 % et 0,2 moles de soude en solution aqueuse 0,5 N) est porté à une température de 99-100° sous agitation en présence d'air.

Des échantillons sont prélevés au cours du temps, dissous dans du méthanol aqueux à 25 % à une concentration de 10 %. Les spectres d'absorption sont déterminés au moyen d'un spectrophotomètre enregistreur entre 356 et 700 mμ.

Dans le premier cas, il est possible de constater l'apparition immédiate et simultanée de deux bandes d'absorption : l'une entre 525 et 600 mμ avec un maximum vers 560 mμ; l'autre entre 380 et 450 mμ avec maximum vers 390 mμ. Au bout d'environ 1 h apparaît une autre bande en deçà de 380 mμ avec maximum vers 363 mμ. Les densités optiques, trop fortement influencées par de multiples facteurs, n'ont pas été systématiquement relevées.

Si la condensation est poussée en milieu basique à son stade ultime, il se forme un gel dont le spectre présente une bande entre 525 et 630 mμ et une autre très importante partant de 475 mμ vers les longueurs d'onde plus courtes.

Toutefois, il est possible, par une technique appropriée, de séparer en cours de réaction les corps déjà polycondensés du reste du mélange réactionnel.

Les polycondensats recueillis séparément peuvent être amenés au stade ultime de condensation par chauffage, soit à l'air, soit en atmosphère d'argon. Les spectres des films traités par la soude, présentent dans les deux cas

les mêmes bandes déjà observées pour le mélange réactionnel aqueux basique.

L'ensemble des corps non polycondensés est recueilli sous forme d'un filtrat en milieu aqueux et acide parfaitement incolore, mais devenant jaune en solution basique. Le spectre de cette dernière est identique à celui du mélange réactionnel jusqu'à 450 mμ, mais il n'existe plus de bande caractéristique au-dessus de cette longueur d'onde.

Condensation à l'abri de l'oxygène en milieu basique. — Cette opération a été décrite précédemment [1]. Dans des conditions analogues d'observation, seule la bande ayant son maximum à 390 mμ apparaît. Cependant, il suffit d'abandonner le mélange réactionnel à l'air pendant 15 mn à la température ambiante pour faire apparaître la bande à 560 mμ. Cette dernière semble donc être caractéristique du chromophore prenant naissance par action directe de l'oxygène.

Dans les mêmes conditions que ci-dessus, le filtrat de produits non condensés est incolore en milieu acide, jaune en milieu alcalin. La bande à 560 mμ n'y apparaît pas par exposition à l'air.

La résine formée par condensation thermique à l'abri de l'air, à partir des polycondensats, est incolore en milieu neutre ou acide. Elle s'oxyde à l'air, plus facilement en milieu basique, avec apparition de la bande à 560 mμ.

L'acidification provoque, d'une façon générale, qu'il s'agisse de la résine terminée ou du mélange réactionnel en solution aqueuse basique, un effet hypsochrome. La bande étant en milieu basique à 560 mμ se retrouve en milieu acide vers 450 mμ.

Les résultats observés tendent à prouver que :

1° Les polycondensats obtenus en milieu basique contiennent des groupements très sensibles à l'oxydation, cette dernière provoquant l'apparition d'un chromophore absorbant à 560 mμ.

2° D'autres chromophores prennent naissance en milieu basique, indépendamment de l'oxygène. Ils absorbent en dessous de 450 mμ, ne sont pas forcément inclus dans le réseau macromoléculaire et ne sont pas, en eux-mêmes, responsables de la bande à 560 mμ.

3° Aucune nouvelle bande d'absorption n'est formée au cours de la transformation des polycondensats en résines insolubles; les groupes chromophores relatifs à l'absorption de la résine peuvent donc être recherchés dans les polycondensats solubles.

(*) Séance du 12 mars 1962.

(1) J. Petit et M. S. Jaćović, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2721.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

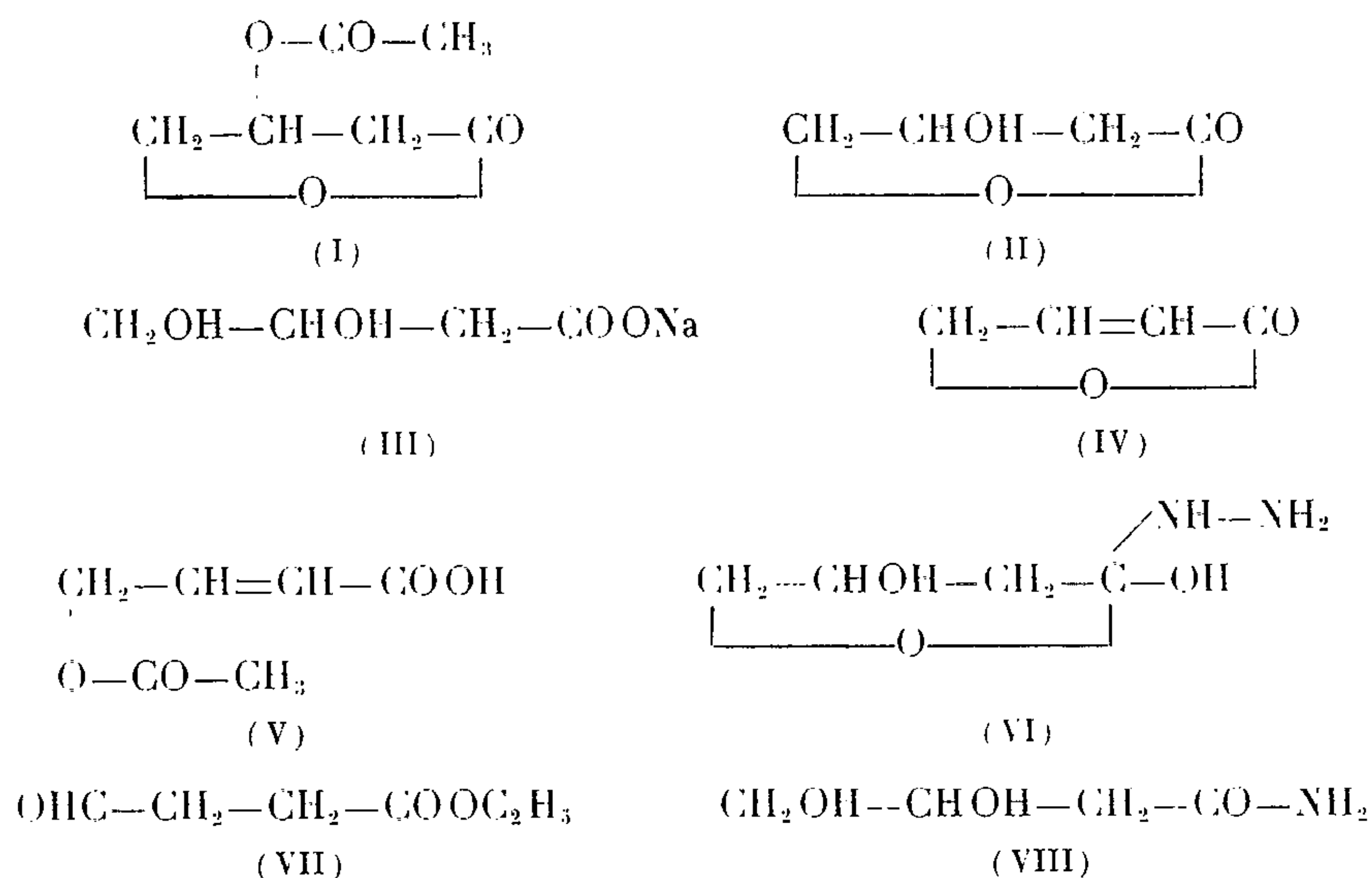
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acétoxy-3 butanolide.*

Note (*) de Mlle **Suzanne Ducher**, présentée par M. Marcel Delépine.

La préparation et les constantes physiques de l'acétoxy-3 butanolide sont précisées. Les transformations chimiques soulignent la réactivité du groupement acétoxy, conduisant à la formation de substances hydroxylées ou éthyléniques encore cycliques ou en chaîne ouverte.

Glattfeld et Stack ([1]) ont préparé avec un assez faible rendement l'acétoxy-3 butanolide (I) par action d'anhydride acétique sur l'hydroxybutanolide (II), à 0° en présence de Cl_2Zn fraîchement fondu, ou par action de chlorure d'acétyle sur le dihydroxy-3.4 butanoate de sodium (III).

Les combinaisons citées dans ce travail ont la structure suivante :



L'acétylation de la lactone hydroxylée, réalisée à reflux, avec l'anhydride acétique et une goutte de SO_4H_2, permet d'atteindre :

1° avec un rendement de 70 %, l'acétyl dérivé lactonique (I) $C_6H_8O_4$: $É_2$ 113-114°; d_4^{20} 1,246; n_D^{20} 1,449; R. M. 31,00 pour 31,03; indice de saponification : 72 pour 72.

Analyse : théorie %, C 50,00; H 5,55; trouvé %, C 50,02; H 5,55.

Son spectre infrarouge possède, en particulier, les bandes d'absorption à

5,61 μ	C=O lactone	8,10 μ	C—O—C acétate
5,78	C=O acétate	8,58	C—O—C lactone
7,30	$CH_3—C\lessgtr$		

2° de 6 à 16 % en butène-2 olide (IV) $C_4H_4O_2$. La proportion de la lactone éthylénique, caractérisée par ses constantes ([2]), ([3]), ([4]), son dérivé cristallisé avec la phénylhydrazine ([4]), son spectre Raman ([5]), est liée à la durée de l'extraction en milieu aqueux du produit de l'acétylation, qui entraîne soit une hydrolyse suivie de déshydration, soit une désacétylation;

3° dans deux préparations seulement, les queues de distillation ont laissé déposer quelques cristaux d'acétyl-4 butène-2 oïque (V), identifié par comparaison avec un échantillon obtenu par acétylation directe de l'acide γ-hydroxycrotonique trans ([6]).

L'acétoxy-3 butanolide est stable à condition d'être à l'abri de toute trace d'eau acidulée. Il fournit, par désacétylation sur quartz selon la technique de Kurtz et Schwarz ([7]) 80 % de buténolide.

L'hydrolyse, réalisée à reflux, en milieu chlorhydrique dilué, libère rapidement la totalité de l'acide acétique né de la rupture de la fonction acétate, et seulement de l'ordre de 30 % d'hydroxy-3 butanolide, directement extractible à l'éther. Le produit organique résiduel passe, sous forme de dihydroxy-3.4 butanoïque, dans les eaux, qu'il faut alors concentrer avant d'obtenir par rectification, à côté d'une faible quantité de buténolide, environ 45 % d'hydroxy-3 butanolide, caractérisé par ses constantes ([3]), ([5]), ([8]), ([9]) et ses dérivés cristallisés benzoate ([8]) et phénylhydrazide ([3]).

Traitée par l'hydrate d'hydrazine, selon la méthode de Blaise ([10]), l'acétyllactone ne conduit pas au produit normalement attendu, mais à l'hydrazinodérivé de l'hydroxybutanolide (point de fusion mixte et identité des spectres infrarouges des cristaux originaires des deux lactones) (VI) $C_4H_{10}O_3N_2$, F 111°,5 (acétate d'éthyle).

Analyse : théorie %, C 35,82; H 7,46; N 20,90; trouvé %, C 35,78; H 7,54; N 20,92.

L'alcoolyse, en l'absence de tout acide minéral, n'a pas lieu et la lactone acétylée se récupère intacte, à côté de l'alcool mis en jeu. Une petite quantité d'acide (HCl), ajoutée au mélange, transforme quantitativement la fonction acétylée en acétate de l'alcool utilisé, et donne, à côté d'une petite quantité de buténolide, l'hydroxy-3 lactone avec un rendement variant entre 16 et 50 % selon le temps de chauffage, ainsi qu'un liquide incolore, neutre, à point d'ébullition élevé, assez dense. Ce dernier, parfaitement insensible au réactif de Schiff, fournit cependant avec facilité la dinitro-2.4 phénylhydrazone de l'oxo-4 butanoate d'éthyle (VII) ([10]) et par action de NH_3 sec, le dihydroxy-3.4 butanamide (VIII) ([12]). La structure de ce liquide n'a pas encore pu être précisée avec certitude.

(*) Séance du 5 mars 1962.

([1]) GLATTFELD et STACK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 753.

([2]) LESPIEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 4, n° 1, 1905, p. 1114.

([3]) GLATTFELD, LEAVEL, SPIETH et HUTTON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1931, p. 3164.

(4) ELMING, *Acta Chem. Scand.*, 6, 1952, p. 578.

(5) RAMBAUD, DUCHER, BROCHE, BRINI-FRITZ et VESSIÈRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 877.

(6) RAMBAUD, *Bull. Soc. Chim.*, [5], 1, 1934, p. 1317.

(7) KURTZ et SCHWARTZ, Brevet allemand, nº 830.190, 1952.

(8) CARRÉ, *Bull. Soc. Chim.*, 3, 1908, p. 835.

(9) GLATTFELD et RIESCZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, p. 974.

(10) BLAISE et LUTTRINGER, *Bull. Soc. Chim.*, 33, 1905, p. 1095.

(11) DUCHER, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1259.

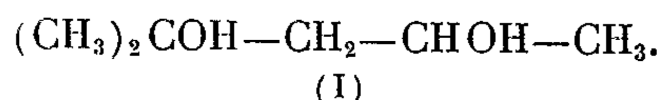
(12) RAMBAUD, DUCHER et BOUDET, *Bull. Soc. Chim.* 1956, p. 1419.

(Faculté des Sciences de Dakar, Sénégal.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de la déshydratation catalytique du méthyl-2 pentanediol-2.4 en phase liquide.* Note (*) de M. **Pierre Maroni**, Mme **Yvette Maroni-Barnaud** et M. **Jacques Priéto**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les déshydratations par I_2 fournissent un mélange d'hydrocarbures diéniques (méthyl-2 et méthyl-4 pentadiène-1.3), d'alcool éthylénique (méthyl-2 pentène-1 ol-4) et d'un composé hétérocyclique identifié comme le tétraméthyl-2.4.4.6 dioxanne-1.3. Les déshydratations par SO_4H_2 ou HCl donnent principalement des hydrocarbures en $C_{12}H_{20}$ contenant un minimum de trois isomères.

Dans le cadre d'un travail d'ensemble sur la déshydratation des β-glycols, nous avons examiné en premier lieu celle du méthyl-2 pentanediol-2.4 :



$$(CH_3)_2COH-CH_2-CHOH-CH_3. \quad (I)$$

Cette réaction, déjà amplement étudiée [(1) à (4)], peut encore susciter de nombreuses recherches, car elle conduit à des composés variés dont la structure et les proportions dépendent beaucoup des conditions opératoires.

Nous nous sommes limités ici à des expériences en phase liquide avec trois catalyseurs : l'iode et les acides chlorhydrique et sulfurique. Les produits de déshydratation ont été caractérisés simultanément par voie chimique, par analyse chromatographique en phase gazeuse et par mesure d'absorption dans l'ultraviolet et l'infrarouge.

1. *Déshydratations par l'iode.* — Le bilan général d'un ensemble d'essais apparaît dans le tableau ci-dessous :

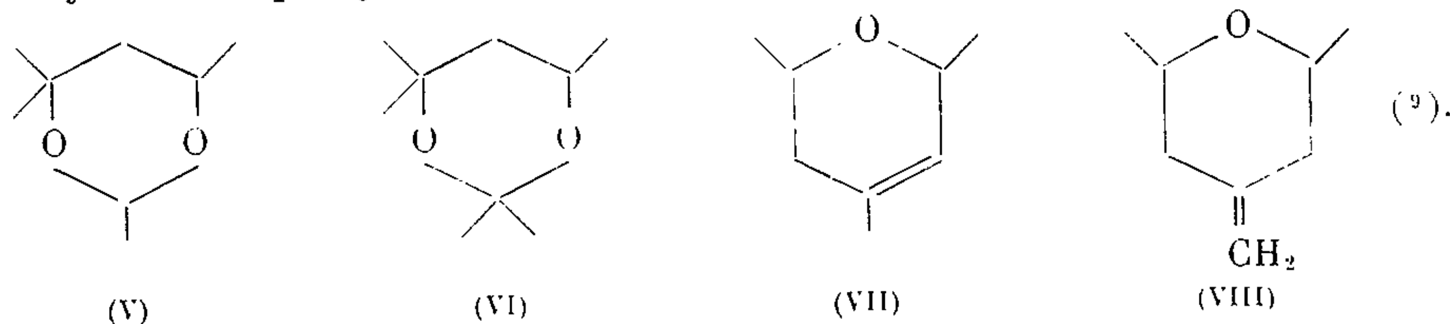
TABLEAU I.

Composés obtenus.		Rdt (%) (*).	E (°C).	mm Hg.	n_D^{25}.	d_4^{25}.
$CH_2=C(CH_3)-CH=CH-CH_3$ Méthyl-2 pentadiène-1.3 + $CH_3-C(CH_3)=CH-CH=CH_2$ Méthyl-4 pentadiène-1.3	(II) (III)	32	75-75,5	750	1,4439	0,716
$CH_2=C(CH_3)-CH_2-CHOH-CH_3$ Méthyl-2 pentène-1 ol-4	(IV)	18	39,5-40	15	1,4310	0,842
[cycle dioxanne : H_3C, H_3C, CH_3, O, O, CH_3] Tétraméthyl-2.4.4.6 dioxanne-1.3	(V)	5	40	15	1,4170	0,898

(*) Par rapport au glycol.

A ces produits principaux il convient d'ajouter 5 % d'isobutylène isolé dans les pièges, 0,7 % d'oxyde de mésityle et 1 % de polymères.

Ces résultats sont assez comparables à ceux qu'ont rapportés Ipatieff et Pines [2], sauf en ce qui concerne la structure et le pourcentage du composé dioxannique (V). Les chercheurs précédents pensent avoir isolé 1,5 % de pentaméthyl-2.2.4.4.6 dioxanne-1.3 (VI), acétal cyclique résultant d'une condensation du glycol de départ (I) avec l'acétone. Mais la constitution de ce composé a été ultérieurement discutée : dans des déshydratations par I_2 ou SO_4Cu, Ballard, Holm et Williams [3] obtiennent aussi une fraction hétérocyclique, mais avancent qu'il s'agit, soit de l'un des dioxannes (V) ou (VI), soit du mélange de (V) et (VI) accompagné de deux pyrannes isomères : le méthyl-4 époxy-2.6 heptène-3 (VII) et le méthylène-4 époxy-2.6 heptane (VIII)



[9].

Avec l'iode, dans les conditions où nous avons travaillé, il paraît certain qu'il se forme uniquement du tétraméthyl-2.4.4.6 dioxanne-1.3 (V). Nous avons pu mettre au point une synthèse directe de (V) (Rdt 73 %), par condensation du paraldéhyde avec le glycol (I) en présence de traces de SO_4H_2. Elle nous a fourni un composé dont le chromatogramme et le spectre infrarouge sont superposables à ceux des fractions isolées dans les déshydratations par I_2. De plus, cette synthèse paraît plus simple et tout aussi avantageuse que les quatre autres méthodes proposées dans la littérature [[5] à [8]] pour l'obtention du même corps.

2. *Déshydratations par les acides sulfurique et chlorhydrique.* — Les premières ont été réalisées dans l'eau et les secondes dans le dioxanne. Leurs résultats demeurent néanmoins assez comparables. Les produits principaux sont constitués par des hydrocarbures en $C_{12}H_{20}$ dont les caractéristiques s'accordent avec des structures de *dimères* des diènes (II) et (III).

L'acide sulfurique fournit en outre 12 % de fractions de tête contenant un peu de méthyl-2 pentène-1 ol-4 (IV) et vraisemblablement le mélange des pyrannes (VII) et (VIII) mentionnés plus haut.

L'acide chlorhydrique, au contraire, ne donne pratiquement pas de portions de tête, mais 24 % de produits de condensation à point d'ébullition élevé, dont la constitution paraît assez complexe et dont l'étude a été réservée à un travail ultérieur.

Le tableau II met en évidence les rendements et les constantes des dimères de diènes isolés respectivement par SO_4H_2 et HCl, ainsi que les caractéristiques de leur absorption dans l'ultraviolet.

TABLEAU II.

Déshydratations par SO_4H_2 *et* HCl.

Agent déshydratant.	Dimères (Rdt %) (*).	$\acute{E}_2$ (°C).	n_D^{25}.	d_4^{25}.	λ_{max}^{EtOH} (mμ) (**).	ε.
SO_4H_2..........	38	50,5-51	1,4710	0,844	231	3 950
					(270)	47
HCl.............	26	48,5-50	1,4705	0,843	236,5	3 250
					(270)	1 250

(*) Par rapport au glycol.
(**) Les valeurs entre parenthèses correspondent à un épaulement.

Malgré la similitude de leurs constantes, les dimères précédents ne sont pas constitués d'une seule espèce chimique. L'examen comparé de leurs chromatogrammes et de leurs spectres ultraviolet et infrarouge permet d'affirmer qu'ils contiennent un minimum de trois isomères, dont deux au moins possèdent des doubles liaisons en position conjuguée, mais dont la constitution exacte n'a pu encore être précisée. On peut, en effet, prévoir la formation d'un très grand nombre d'hydrocarbures en $C_{12}H_{20}$ mono- ou polyéthyléniques, alicycliques ou aliphatiques, résultant, soit de synthèses de Diels-Alder entre les molécules des diènes (II) ou (III), soit de dimérisations linéaires des mêmes diènes, suivies ou non de cyclisations. Il faut, en outre, tenir compte des possibilités de migration des doubles liaisons. De nombreuses structures demeurent compatibles avec la position des bandes d'absorption observées en ultraviolet.

(*) Séance du 12 mars 1962.

(1) L. P. KYRIAKIDÈS, *J. Chem. Soc.*, 36, 1914, p. 994.
(2) V. N. IPATIEFF et H. PINES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1200.
(3) S. A. BALLARD, R. T. HOLM et P. H. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5734.
(4) P. MASTAGLI et C. DE FOURNAS, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3336.
(5) H. S. HILL et H. HIBBERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 3108.
(6) P. H. WILLIAMS, S. ECKE et S. A. BALLARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5738.
(7) M. T. FARBEROV et K. A. MACHTINA, *Uchenye Zapiski Yaroslav Teckhnol. Inst.*, 2, 1957, p. 5; *Chem. Abstr.*, 53, 1959, p. 18041 i.
(8) P. MASTAGLI, P. LAMBERT et G. FRANÇOIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 754.
(9) Tous les substituants sont des CH_3.

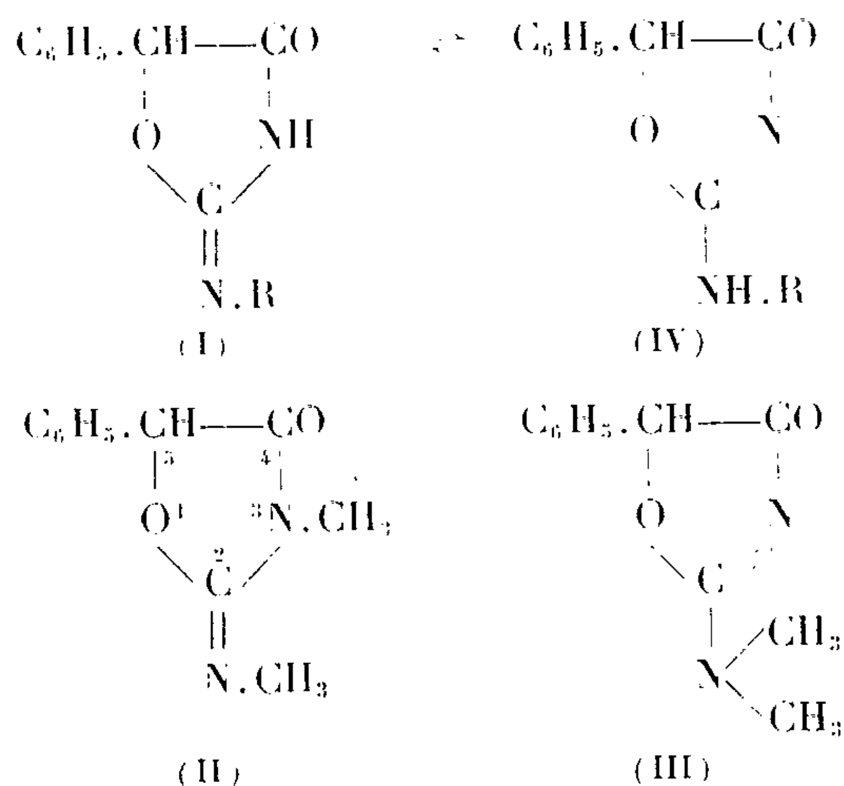
(*Faculté des Sciences, Chimie organique,*
38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la tautomérie phényl-5 alcoylimino-, aralcoylimino-2 oxazolidones-4 ⇌ phényl-5 alcoylamino-, aralcoylamino-2 oxazolinones-4.* Note (*) de MM. **Henry Najer**, **René Giudicelli**, **Jacques Menin** et **Jacques Loiseau**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs comparent les spectres ultraviolets et infrarouges de la phényl-5 méthyl-3 méthylimino-2 oxazolidone-4 (II) et de la phényl-5 diméthylamino-2 oxazolinone-4 (III) à ceux des phényl-5 alcoylimino-, aralcoylimino-2 oxazolidones-4 (I) ⇌ phényl-5 alcoylamino-, aralcoylamino-2 oxazolinones-4 (IV), et ils constatent que dans l'équilibre tautomère (I) ⇌ (IV) la forme amino-2 oxazolinone-4 (IV) est prédominante.

Nous avons décrit récemment (1) la préparation de quelques phényl-5 alcoylimino-, aralcoylimino-2 oxazolidones-4 (I) dont certaines sont douées d'intéressantes propriétés excitantes sur le système nerveux central.

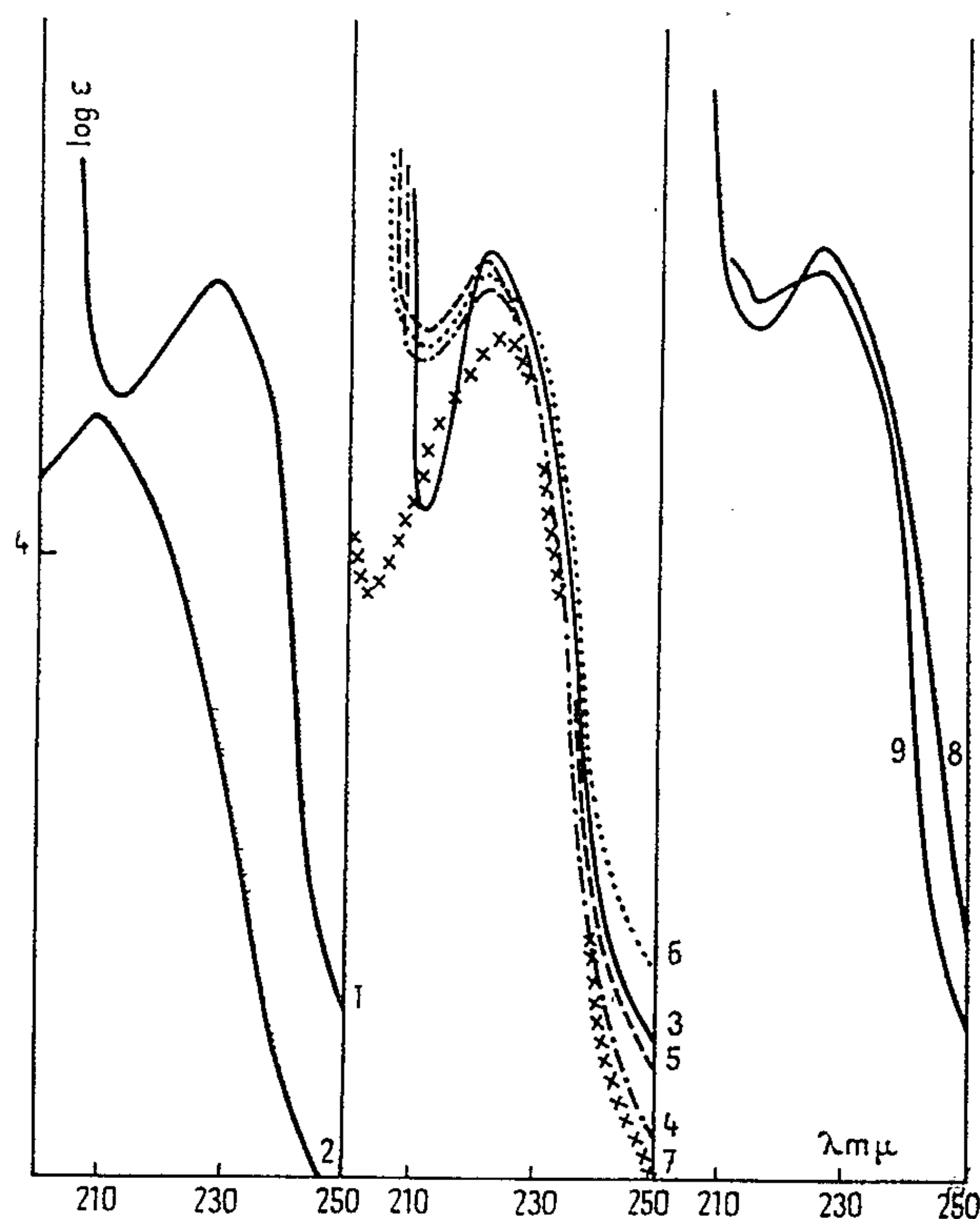
Poursuivant nos travaux, nous avons synthétisé la phényl-5 méthyl-3 méthylimino-2 oxazolidone-4 (II) en faisant agir le chlorure d'acide α-phényl α-chloroacétique sur la N', N''-diméthylurée dans le benzène au reflux en présence de triéthylamine, et la phényl-5 diméthylamino-2 oxazolinone-4 (III) par action de la diméthylamine sur la phényl-5 imino-2 oxazolidone-4 dans l'alcool en tube scellé à 120°



Nous avons constaté avec surprise que le composé (III) possède l'activité excitante des substances (I), alors que le composé (II) en est dépourvu.

Cette observation pharmacologique nous a conduits à réexaminer la structure chimique des composés (I), que nous avions appelés phényl-5 alcoylimino-, aralcoylimino-2 oxazolidones-4, en accord avec la structure qu'Aspelund (2), (3) attribue à la phényl-5 méthylimino-2 oxazolidone-4, déjà préparée par lui, et à supposer que les composés (I) existent non pas sous la forme d'imino-2 oxazolidones-4, mais sous leur forme tautomère de phényl-5 alcoylamino-, aralcoylamino-2 oxazolinones-4 (IV).

Le spectre ultraviolet de la phényl-5 méthyl-3 méthylimino-2 oxazolidone-4 (II) présente un maximum d'absorption à 209 mμ, celui de la phényl-5 diméthylamino-2 oxazolinone-4 (III) à 228 mμ. Ce dernier maximum est présent dans les composés N-monosubstitués (I) $\rightleftharpoons$ (IV), où il se situe à 221-225 mμ, d'où l'on conclut que c'est la forme amino-2 oxazolinone-4 (IV) qui prédomine dans l'équilibre tautomère (I) $\rightleftharpoons$ (IV). Ce maximum se déplace vers les grandes longueurs d'ondes (effet bathochrome) lorsqu'on substitue l'atome d'hydrogène du groupe —NHR de (IV) par un deuxième radical alcoyle (III). De plus, l'influence des substituants R dans les composés (IV) semble liée à leur effet inductif : plus l'atome d'azote subit un effet nucléophile, plus le maximum d'absorption est déplacé vers les grandes longueurs d'ondes. Ainsi, on note que si dans la série (IV) R est un radical alcoyle $\lambda_{max} = 221$ mμ, si R est un radical aralcoyle $\lambda_{max} = 225$ mμ, et si enfin les deux hydrogènes fixés à l'azote sont substitués (III) le maximum passe à 228 mμ.



Spectres ultraviolets ([5]) déterminés dans l'alcool, à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman DKI, dans des cellules en quartz de 0,1 cm d'épaisseur :

	λ_{max}.	log ε.
1. Phényl-5 diméthylamino-2 oxazolinone-4	228	4,43
2. Phényl-5 méthyl-3 méthylimino-2 oxazolidone-4	209	4,24
3. Phényl-5 méthylamino-2 oxazolinone-4	221	4,48
4. Phényl-5 éthylamino-2 oxazolinone-4	221	4,42
5. Phényl-5 *n*-propylamino-2 oxazolinone-4	222	4,46
6. Phényl-5 isopropylamino-2 oxazolinone-4	221	4,44
7. Phényl-5 *n*-butylamino-2 oxazolinone-4	223	4,34
8. Phényl-5 benzylamino-2 oxazolinone-4	225	4,48
9. Phényl-5 phénylisopropylamino-2 oxazolinone-4	225	4,46

Si l'on compare les spectres infrarouges des substances (II) et (III), en se basant uniquement sur les bandes des doubles liaisons (vibrations de valence) C=O et C=N, on constate, comme on pouvait s'y attendre ([4]), que la présence d'une double liaison conjuguée dans la molécule (III) (C=O, 1730 cm^{-1} et C=N, 1630 cm^{-1}) entraîne, par rapport à la molécule (II) (C=O, 1765 cm^{-1} et C=N, 1700 cm^{-1}), un notable abaissement des fréquences des vibrations de valence des deux doubles liaisons. On observe ce même abaissement (C=O, 1720-1745 cm^{-1} et C=N, 1645-1680 cm^{-1}) lorsqu'on compare les spectres infrarouges des composés (IV) à celui du composé (II).

On peut donc affirmer avec certitude que dans l'équilibre tautomère (I) ⇌ (IV) la forme prédominante est celle d'une phényl-5 alcoyl amino-, aralcoylamino-2 oxazolinone-4 (IV) ([6]).

Les détails expérimentaux feront l'objet d'une très prochaine publication dans le cadre d'un plus vaste travail, dans un autre journal.

(*) Séance du 12 mars 1962.

([1]) H. NAJER et R. GIUDICELLI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1231.

([2]) H. ASPELUND, *Acta Academiæ Aboensis, Math. et Phys.*, 12, n° 5, 1939, p. 1.

([3]) H. ASPELUND, *Finska Kemitsamfundets Medd.*, 49, 1940, p. 49.

([4]) L. J. BELLAMY, *The Infra-red Spectra of complex Molecules*, Methuen and Co Ltd, Londres, p. 270 et 40.

([5]) Les spectres ultraviolets ont été déterminés par le Docteur A. Piguet du Battelle Memorial Institute de Genève.

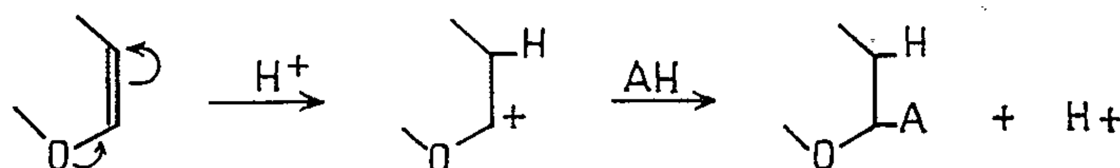
([6]) Nous avons eu très récemment connaissance, grâce à une communication privée du Docteur J. J. Denton, Directeur de Recherches de Lederle Laboratories, Pearl River, N. Y., que ses collaborateurs, les Docteurs Ch. F. Howell, N. Q. Quinones et R. A. Hardy Jr, ont abouti à des conclusions identiques aux nôtres. Ch. F. Howell et coll. présenteront leurs travaux le 22 mars 1962 au 141e Congrès de la Société chimique américaine à Washington, D. C.

(*Service de Recherches des Laboratoires Dausse, Paris.*)

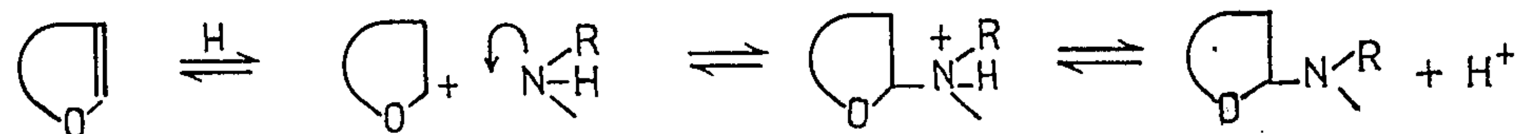
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les mécanismes possibles de quelques réactions d'α-aminoéthers oxydes.* Note (*) de MM. **Charles Glacet** et **Jacques Van Overbèke**, présentée par M. Marcel Delépine.

La formation d'un ion carbonium permet d'interpréter l'addition d'amines ou d'amides aux oxydes vinyliques. La décomposition d'un ion tétrahydropyrannyl-ammonium rend compte de l'hydrolyse, de l'aminolyse et de l'amidolyse des α-aminotétrahydropyrannes.

On sait que les éthers oxydes vinyliques possèdent des propriétés additives remarquables. Les acides halohydriques et carboxyliques réagissent spontanément; les dérivés moins acides tels que les phénols, l'eau, les alcools n'entrent en réaction qu'en présence d'un peu d'acide fort. La nature des réactifs et la catalyse acide permettent de ranger ces réactions dans la catégorie des additions électrophiles.



Ces considérations nous ont permis de mettre au point une première méthode de préparation d'α-aminoépoxydes par condensation d'un oxyde vinylique cyclique et d'une amine non tertiaire ([1]), ([2]), ([3]).



Cette réaction ne réussit qu'avec les amines peu basiques, les amines aromatiques dont l'ion ammonium se dissocie facilement. En présence d'un peu d'acide elle s'effectue à une température voisine de 130°; en l'absence de catalyseur, la transformation est encore possible à température un peu plus élevée. L'addition d'une base arrête complètement la réaction.

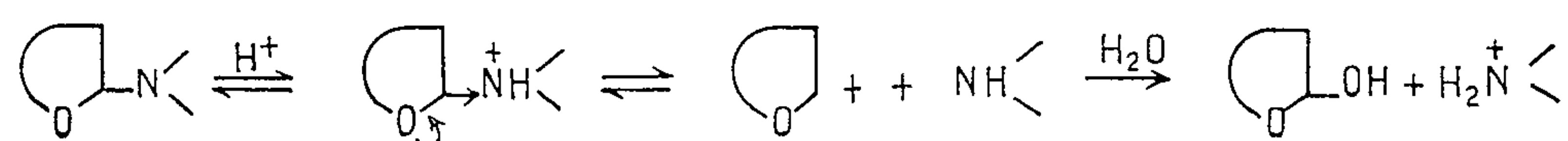
Par une technique analogue nous avons pu condenser le Δ^2-dihydropyranne et les amides carboxyliques non substitués à l'azote ([4]); d'autres auteurs ont fait réagir les oxydes de vinyle et des imides ou des sulfamides ([5]).

Les aminoépoxydes géminés comportent sur un même carbone deux atomes dont la couche de valence n'est pas complètement utilisée. Les amines étant plus basiques que les éthers oxydes, on peut prévoir pour les dérivés non salifiés une polarisation du type (A); elle est vérifiée par le fait que les α-aminoépoxydes sont relativement peu basiques; par exemple la ditétrahydropyrannylamine est moins basique que l'ammoniac ([6]). Par contre, chez les dérivés ammoniums, l'atome d'azote doit être attrac-

teur (B), ce qui renforce la liaison époxydique mais favorise l'élimination du reste azoté avec formation d'un ion carbonium.

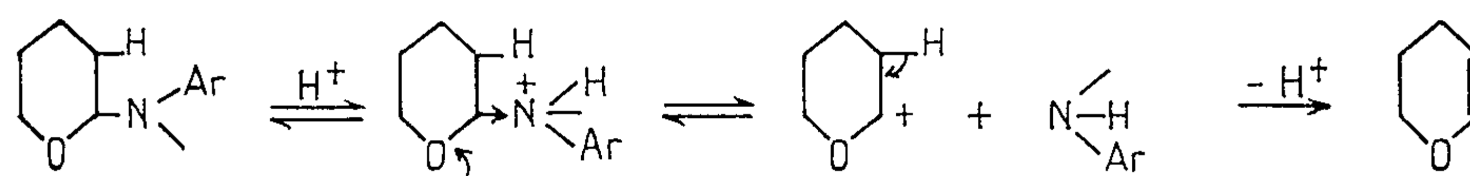


Il est probable que l'hydrolyse d'un α-aminoépoxyde en solution *aqueuse acide* s'effectue par l'intermédiaire d'un tel carbonium; l'hémiacétal qui en résulte est en équilibre avec sa forme ouverte aldéhyde alcool. Cette réaction d'hydrolyse a été vérifiée sur une trentaine d'exemples; elle est tout à fait générale et pratiquement quantitative.

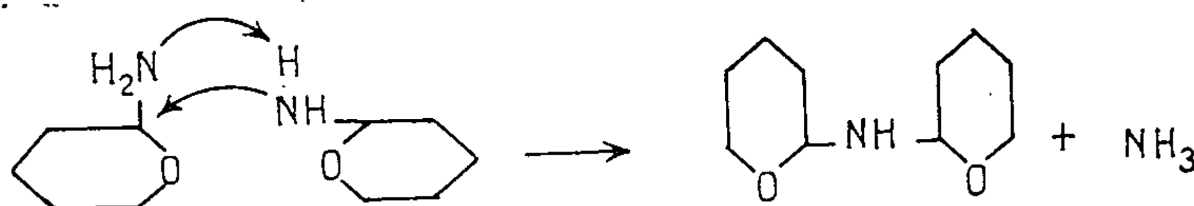


En *milieu anhydre*, les α-aminoépoxydes se décomposent à des températures qui diffèrent suivant la nature des substituants de l'atome d'azote. Cette décomposition est facilitée par les acides au sens strict ou généralisé; elle est rendue plus difficile par la présence de base.

Les α-aminotétrahydropyrannes à fonction amine aromatique se décomposent vers 150° en présence d'une trace d'acide [1]; on élimine par distillation l'amine et le dihydropyranne accompagné d'un dimère. Cette pyrolyse effectuée dans un milieu pauvre en amine libre constitue la réaction inverse de la préparation des α-aminoépoxydes par addition.

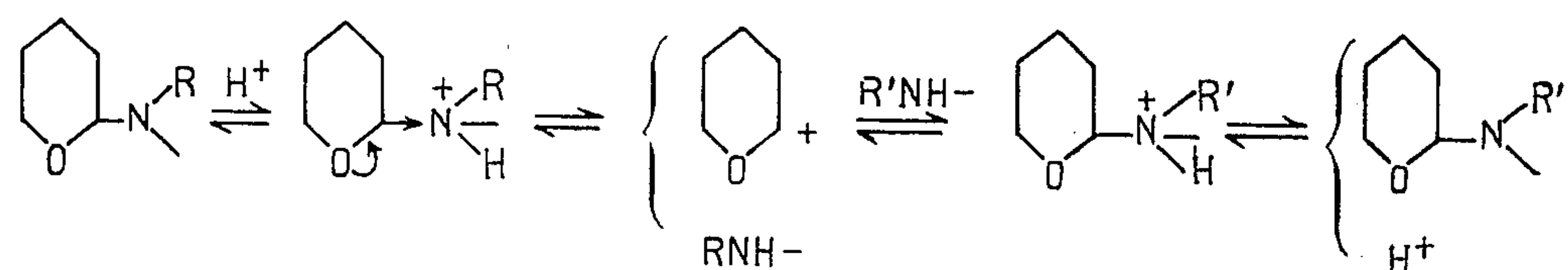


Les α-aminoépoxydes non substitués à l'azote se décomposent dès la température ambiante [6] avec formation de ditétrahydropyrannyl ou de ditétrahydrofurannylamine. L'α-méthylaminotétrahydropyranne subit la même transformation vers 100° [7] et conduit à la N-méthyl ditétrahydropyrannylamine. Les homologues supérieurs sont plus stables. On peut penser que la dissociation est facilitée par une association moléculaire qui n'est possible que pour les dérivés les moins encombrés.



Les réactions précédentes supposent une mobilité particulièrement élevée du groupement hétérocyclique lorsque l'atome d'azote est chargé positivement. Cette hypothèse a conduit Glacet et Véron [7] à réaliser l'ami-

nolyse des α-aminotétrahydropyrannes à l'aide d'amines aliphatiques ou aromatiques non tertiaires.



Cette réaction constitue un véritable équilibre entre aminoépoxyde et amine non tertiaire; l'existence de cet équilibre a été vérifiée directement.



Cette transformation est catalysée par les acides, elle est inhibée ou fortement ralentie par addition de base. Lorsque l'amine formée est volatile son élimination continue par distillation permet de déplacer l'équilibre. Cette réaction constitue la méthode la plus générale de préparation des α-aminotétrahydropyrannes au départ de monométhyl ou de diméthyl-aminotétrahydropyranne.

En utilisant ces mêmes aminoépoxydes et un amide non substitué à l'azote, Glacet et Troude (4) ont obtenu facilement des N-tétrahydropyrannylamides.

Pour interpréter la plupart de ces réactions nous avons dû supposer que le groupement tétrahydropyrannyle et l'atome d'hydrogène d'un ammonium non quaternaire avaient des mobilités semblables. Cette hypothèse s'est trouvée justifiée par l'étude de sels de tétrahydropyrannyl-ammoniums quaternaires; l'examen de leurs produits de pyrolyse montre que le groupement tétrahydropyrannyle s'élimine beaucoup plus facilement que les plus labiles des groupements hydrocarbonés : méthyle, allyle ou benzyle.

(*) Séance du 12 mars 1962.

(1) CH. GLACET, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 635.
(2) CH. GLACET, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, p. 990.
(3) CH. GLACET et G. BONNEMAISON, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 305.
(4) CH. GLACET et G. TROUDE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 681.
(5) J. FURUKAWA, A. ONISHI et T. TSURUTA, *Kögyö Kagaku Zasshi*, 60, 1957, p. 170; d'après *Chem. Abs.*, 53, 1959, p. 6202 h.
(6) CH. GLACET et TH. M. DERAM, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 767.
(7) CH. GLACET et D. VÉRON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1347.

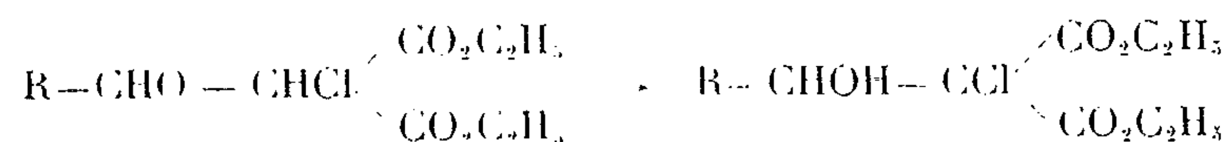
(*Laboratoire de Chimie générale et organique de la Faculté des Sciences de Lille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les hydroxyalcoyl-chloromalonates d'éthyle.* Note (*) de MM. **Henry Gault** et **Philippe Bouvier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs exposent les résultats qu'ils ont obtenus en condensant divers aldéhydes acycliques avec le monochloromalonate d'éthyle.

Les travaux relatifs à la fixation des aldéhydes sur les esters maloniques par une réaction de simple addition [1], [2], [3], ont conduit généralement non pas aux esters hydroxyalcoylmaloniques correspondants, mais à leurs produits de deshydratation, les esters alcoylidènemaloniques. Comme il n'est fait mention dans la littérature d'aucune étude relative à la condensation des aldéhydes avec les esters maloniques *monohalogénés*, condensation qui ne peut évidemment donner lieu qu'à des composés d'addition, nous avons dirigé nos recherches dans cette voie et l'objet de cette Note est d'exposer les premiers résultats que nous avons obtenus en faisant réagir divers aldéhydes acycliques avec le monochloromalonate diéthylique.

Le mode opératoire est simple : on fait réagir, en milieu aqueux faiblement alcalin, le monochloromalonate d'éthyle avec un aldéhyde acyclique R—CHO et l'on obtient ainsi directement l'hydroxyalcoyl-chloromalonate d'éthyle correspondant, selon le schéma :



$$R{-}CHO + CHCl(CO_2C_2H_5)_2 \rightarrow R{-}CHOH{-}CCl(CO_2C_2H_5)_2$$

Nous avons mis successivement en œuvre le formaldéhyde ($R=H$—), l'acétaldéhyde ($R=CH_3$—) et l'acroléine ($R=CH_2=CH$—).

1. *Formaldéhyde-chloromalonate d'éthyle. Hydroxyméthyl-chloromalonate d'éthyle.* — Dans un mélange de 105 g (1,05 mol) de formaldéhyde à 30 % et 6 g de solution de carbonate de potassium à 33 %, on verse lentement sous agitation, en 30 mn environ, 194,5 g (1 mol) de monochloromalonate d'éthyle distillé. La température monte assez rapidement et on la maintient entre 20 et 30° par refroidissement avec un bain d'eau. Une fois l'addition terminée, on continue à agiter le mélange hétérogène pendant 4-5 h environ. Le pH du milieu, alcalin avant l'addition du monochloromalonate d'éthyle, devient sensiblement neutre en fin d'opération. On laisse reposer le mélange dans une ampoule à décanter pendant 12 h, puis on décante la phase inférieure limpide (210 g) qu'on lave deux fois à l'eau, puis sèche avant de la distiller sous un bon vide. On obtient 170 g d'hydroxyméthyl-chloromalonate d'éthyle : $É_{1-2}$ 127-128° (Rdt 76 %).

Analyse : $C_8H_{13}O_5Cl = 224,64$		C.	H.	Cl.
	Calculé %.....	42,76	5,83	15,8
	Trouvé %.....	42,72	5,81	15,4

2. *Acétaldéhyde - chloromalonate d'éthyle. Hydroxyéthyl - chloromalonate d'éthyle.* — Dans les conditions opératoires de l'essai précédent, on fait réagir 194,5 g de monochloromalonate d'éthyle avec une solution dans 100 cm³ d'eau, de 110 g (2,5 mol) d'acétaldéhyde fraîchement distillé, à laquelle on ajoute 12 g de solution de carbonate de potassium à 33 %. Après une agitation d'une durée de 12 à 15 h, nécessaire pour que la réaction se fasse avec un rendement satisfaisant, on décante la couche inférieure qu'on lave à l'eau, puis sèche. Par distillation sous pression, réduite on recueille 200 g d'hydroxyéthyl-chloromalonate d'éthyle : $\text{É}_{0,7-1}$ 122-125° (Rdt 84 %).

		C.	H.	Cl.
Analyse : $C_9H_{15}O_5Cl = 238,67$ n_D^{20} 1,449	Calculé %.....	45,29	6,34	14,9
	Trouvé %.....	45,42	6,31	explose?

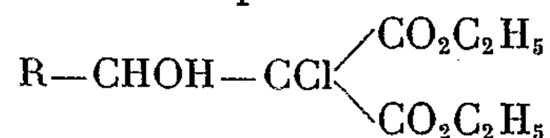
Acétoxyéthyl-chloromalonate d'éthyle. — Par acétylation au chlorure d'acétyle en présence de pyridine, en milieu éther, entre 0 et —5°, de l'hydroxyéthyl-chloromalonate d'éthyle, on obtient directement le dérivé acétylé correspondant. En opérant sur 96 g (0,4 mol) d'hydroxyéthyl-chloromalonate d'éthyle, on obtient 84 g d'acétoxyéthylchloromalonate d'éthyle : $\text{É}_{0,6}$ 120-125° (Rdt 75 %).

		C.	H.	Cl.
Analyse : $C_{11}H_{17}O_6Cl = 280,7$ n_D^{20} 1,442	Calculé %.....	47,06	6,11	12,6
	Trouvé %.....	47,36	6,23	12,8

3. *Acroléine-chloromalonate d'éthyle. Hydroxyallyl-chloromalonate d'éthyle.* — Dans les mêmes conditions que celles des essais précédents, on fait réagir 50 g (1,05 mol) d'acroléine, fraîchement distillée et stabilisée à l'hydroquinone, additionnée de 12 g d'une solution de carbonate de potassium à 33 %, avec 194,5 g de monochloromalonate d'éthyle. On agite 4-5 h le mélange hétérogène, puis après décantation et lavage à l'eau de la couche organique inférieure et séchage consécutif, on distille sous bon vide. On recueille 170 g d'hydroxyallyl-chloromalonate d'éthyle É_1 143-145° (Rdt 68 %).

		C.	H.	Cl.
Analyse : $C_{10}H_{15}O_5Cl = 250,67$	Calculé %.......	47,91	6,04	14,1
	Trouvé %.......	48,25	6,09	13,6

La méthode semble donc généralement applicable à la préparation des esters hydroxyalcoyl-chloromaloniques



$$R-CHOH-CCl\begin{cases}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{cases}$$

qui peuvent présenter un grand intérêt comme points de départ pour des synthèses ultérieures.

(*) Séance du 12 mars 1962.
(1) Welch, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 257.
(2) H. Gault et Roesch, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 4, 1937, p. 1410, 1429, 1644.
(3) Matsuura, *J. Pharm. Soc. Japan*, 71, 1951, p. 525.

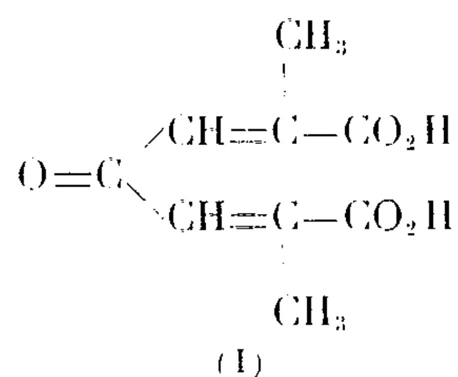
(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., à Bellevue.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation de l'acide pyruvique avec l'acétone. Préparation et propriétés de l'acide hydroxy-2 méthyl-2 lévulinique.* Note de MM. **Christian Armengaud, Camille G. Wermuth** et **Jean Schreiber**, présentée par M. Marcel Delépine.

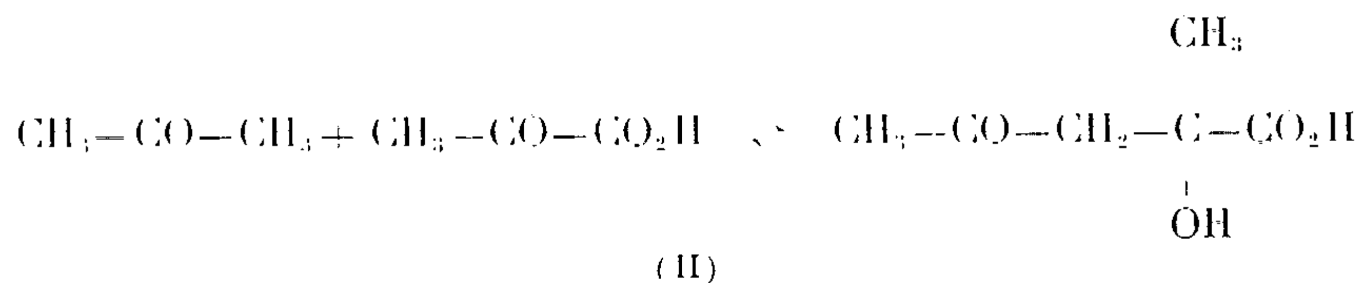
En milieu alcalin l'acétone se condense équimoléculairement avec l'acide pyruvique pour former l'acide hydroxy-2 méthyl-2 lévulinique. Ce dernier, après réduction du groupement carbonyle, se cyclise en hydroxy-2 diméthyl-2.4 butanolide. Par ailleurs sa phénylhydrazone se transforme facilement en une pyridazinone substituée.

Un certain nombre de travaux ont été consacrés dans notre laboratoire à l'étude de la réaction de condensation de l'acide pyruvique avec divers composés carbonylés, aldéhydes ou méthylcétones. En particulier, le comportement de l'acide pyruvique vis-à-vis de l'acétophénone a été étudié par J. Schreiber et M. Chaker [1], [2], et celui du même acide vis-à-vis des aldéhydes gras par P. Cordier, J. Schreiber et C. G. Wermuth [3], [4], [5]. Nous nous sommes attachés à compléter cette suite en étendant la réaction aux termes les plus simples, l'acide pyruvique et l'acétone.

Doebner avait signalé [6] qu'en milieu acide ces composés subissaient une double réaction de crotonisation et donnaient naissance à l'acide « acétone-dipyruvique » (I).



Nous avons repris ces essais, mais en milieu alcalin [7]. Dans ce cas la condensation est plus douce et s'arrête au dérivé résultant d'une cétolisation bimoléculaire réversible entre le groupement méthyle de l'acétone et le groupement carbonyle de l'acide pyruvique. C'est l'acide hydroxy-2 méthyl-2 céto-4 pentanoïque ou acide hydroxy-2 méthyl-2 lévulinique (II).



Des agents alcalins variés, tels la diéthylamine, la potasse aqueuse et la potasse alcoolique ont été expérimentés dans diverses conditions.

Les meilleurs rendements furent obtenus en laissant réagir pendant 24 h à température ordinaire, une mole d'acide pyruvique (dissoute dans 1,5 l

de méthanol avec deux moles de KOH) sur quatre moles d'acétone. La solution extractive éthérée est distillée sous pression réduite.

Après 2 à 4 g de fraction de tête neutre (56°/0,05 mm), l'acide cétonique passe à 115°/0,05 mm et cristallise au refroidissement. On le purifie par deux recristallisations dans un volume égal de benzène et lavage des cristaux à l'éther de pétrole. Rendement : 25 à 35 g.

Lorsqu'il vient d'être distillé, l'acide hydroxy-2 méthyl-2 lévulinique reste facilement en surfusion et il est possible de déterminer sa densité et son indice de réfraction. Nous avons trouvé les valeurs suivantes : $d_4^{20,4}$ 1,200; $n_D^{20,4}$ 1,4620; R. M. calculée 33,18; trouvée 33,5.

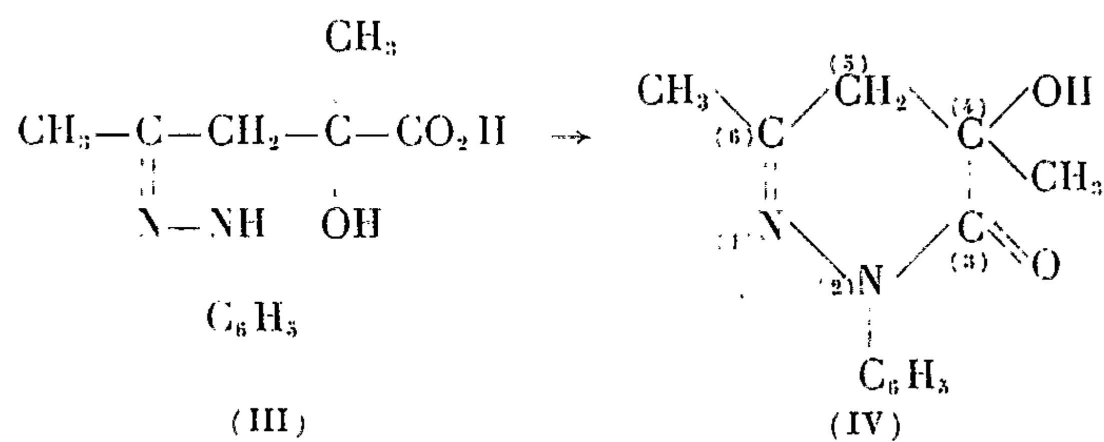
La forme stable de l'acide est constituée par des cristaux blancs, légèrement hygroscopiques, fondant à 64°. Ces cristaux sont très solubles dans l'eau et dans l'alcool, solubles dans l'éther et le benzène chaud, insolubles dans l'éther de pétrole.

Le poids moléculaire déterminé par acidimétrie est 147, théorie 146. Analyse : (II), $C_6H_{10}O_4$, calculé %, C 49,3; H 6,85; trouvé %, C 49,9; H 6,95.

Traité par la soude diluée à chaud, l'acide-cétol régénère ses constituants.

La fonction α-alcool est mise en évidence par la réaction de décarbonylation sulfurique ([8]) qui conduit ici à l'acétylacétone. Cette dernière est caractérisée par la coloration rouge qu'elle donne avec le perchlorure de fer.

La fonction γ-cétonique réagit normalement avec la dinitro-2.4 phénylhydrazine; avec la phénylhydrazine l'action est plus complexe, en effet, à côté de la phénylhydrazone (III) attendue, on isole aussi son dérivé neutre de cyclisation, l'hydroxy-4 diméthyl-4.6 phényl-2 pyridazinone (IV).



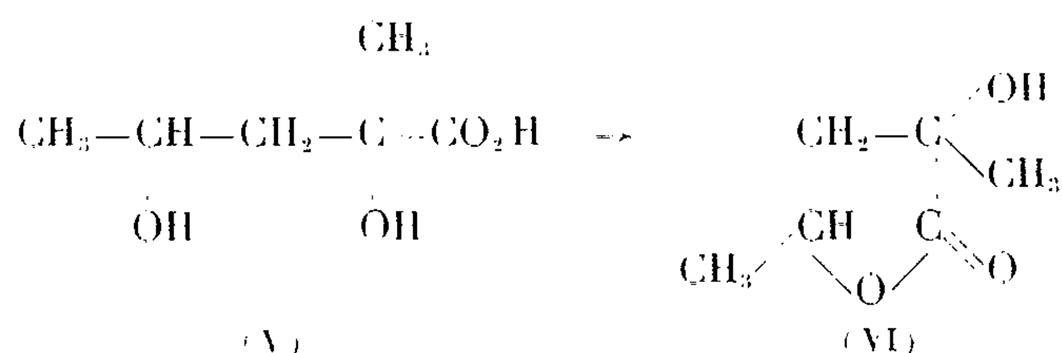
Analyses : Dinitro-2.4 phénylhydrazone, $C_{12}H_{14}N_4O_7$, F 179°, P. M. 326; calculé %, C 44,21; H 4,29; N 17,2; trouvé %, C 44,14; H 4,46; H 17,19.

Phénylhydrazone (III), $C_{12}H_{16}N_2O_3$, F 148°, P. M. par acidimétrie 238,7; théorie 236; calculé %, N 11,87; trouvé %, N 11,7.

Pyridazinone (IV), $C_{12}H_{14}N_2O_2$, F 94°; calculé %, N 12,84; trouvé %, N 12,85 et 13,20.

L'hydrogénation par le borhydrure de potassium en milieu bicarbonaté conduit, par réduction sélective du groupement carbonyle, à l'acide α, γ-dihydroxylé (V), lequel se cyclise en hydroxylactone (VI) au cours

de sa distillation. Contrairement aux exemples étudiés jusqu'à présent ([1]) à ([5]), le rendement en lactone est assez médiocre (environ 30 %).



L'action des réactifs déshydratants aboutit selon les modalités d'expérimentation à l'acide acétylméthacrylique ou à l'α-méthylprotoanémonine. L'étude de ces composés fera l'objet d'une publication ultérieure.

Signalons aussi qu'en remplaçant l'acétone par la méthyléthylcétone dans la réaction de condensation décrite ci-dessus, nous avons obtenu l'acide hydroxy-2 diméthyl-2.3 lévulinique ([7]). Ce dernier présente un comportement chimique analogue à celui de l'acide (II).

([1]) M. Chaker, *Thèse Doctorat Pharmacie*, Strasbourg, 1958.
([2]) M. Chaker et J. Schreiber, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3646.
([3]) P. Cordier, J. Schreiber et C. G. Wermuth, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1668.
([4]) J. Schreiber et C. G. Wermuth, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2587.
([5]) C. G. Wermuth, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 391.
([6]) Doebner, *Ber.*, 31, 1898, p. 685.
([7]) C. Armengaud, *Thèse Doctorat Pharmacie*, Strasbourg, 1961.
([8]) L. Velluz, *Substances naturelles de synthèse*, Masson et Cie, Paris, 9, 1954, p. 73.

(Laboratoire de Chimie organique, Faculté de Pharmacie, 2, rue Saint-Georges, Strasbourg.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'alcoolyse de la chlorométhyl-2 anthraquinone*. Note (*) de MM. **André Étienne** et **Georges Izoret**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Préparation des éthers-oxydes de l'hydroxyméthyl-2 anthraquinone par double décomposition entre la chlorométhyl-2 anthraquinone et les alcools.

Les éthers-oxydes (IV) de l'hydroxyméthyl-2 anthraquinone et de divers alcools ont été préparés, ainsi que l'un d'entre nous l'a déjà indiqué dans une Note précédente [1], par alcoolyse du *p*-toluène sulfonate d'anthraquinonyl-2 méthyle. Bien que le procédé soit d'application générale, il est néanmoins assez laborieux puisqu'il exige la fabrication de ce dérivé sulfoné à partir de l'hydroxyméthyl-2 anthraquinone (III), composé obtenu lui-même par trois transformations, à partir de la méthyl-2 anthraquinone (I).

Une méthode plus directe utilisant la matière première précédente fait l'objet de cette Note.

Le premier stade consiste à transformer la méthyl-2 anthraquinone en son dérivé chloré sur le méthyle (II). La chloration directe par le chlore avait déjà été signalée mais les rendements étaient toujours très médiocres [2], [3]. Il en était de même avec d'autres agents chlorants, tels que le chlorure de sulfuryle en présence de peroxyde de benzoyle à l'ébullition du benzène [4]. Cette dernière réaction, qui utilise un agent de chloration facile à manipuler, a retenu notre attention en raison de sa simplicité et nous sommes parvenus à la rendre pratiquement très utilisable.

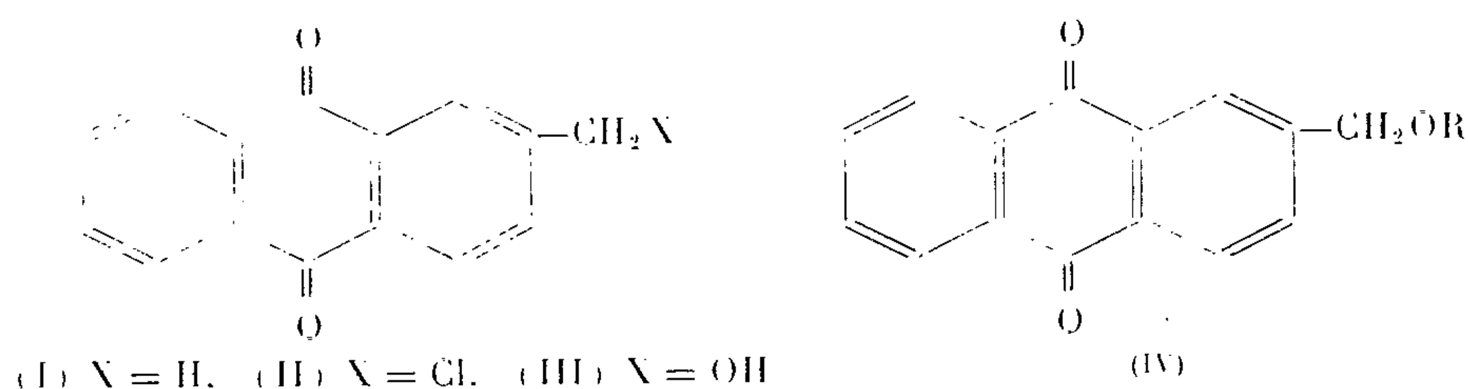
En effet, il suffit de chauffer au reflux jusqu'à début de cristallisation un mélange de méthyl-2 anthraquinone (1 p), de chlorure de sulfuryle (4 p), de tétrachlorure de carbone (4 p) et d'azobisisobutyronitrile (0,023 p) pour obtenir, avec un bon rendement (80 %), la chlorométhyl-2 anthraquinone (II), F_{inst} 161-162°. Une réaction plus poussée avec un fort excès de réactif chlorant donne la dichlorométhyl-2 anthraquinone.

La chlorométhyl-2 anthraquinone (II) possède un halogène suffisamment réactif pour donner les transformations suivantes :

Tout d'abord, l'hydrolyse, en solution dans un mélange d'eau et de diméthylsulfoxyde à l'ébullition, fournit, au bout d'un temps assez long, mais avec de bons rendements, l'hydroxyméthyl-2 anthraquinone (III), F_{inst} 193°. Cette réaction constitue ainsi une méthode directe de préparation de cet alcool. Il est à signaler qu'en milieu alcalin, il n'y a pas

formation de l'alcool précédent mais d'un produit de doublement, vraisemblablement le bis(anthraquinonyl-2) éthane-1.2, F_{inst} 340°.

L'alcoolyse par les alcools primaires et quelques alcools secondaires est beaucoup plus intéressante. En effet, le chauffage au-dessus de 100°, à la pression atmosphérique ou sous une pression supérieure, d'un mélange du dérivé chloré (1 p) avec un fort excès d'alcool (10 p ou plus), pendant des temps variables avec le point d'ébullition de l'alcool (20 à 200 h), fournit, avec de bons rendements, les éthers-oxydes de divers alcools. Malgré la lenteur réactionnelle, le processus, très régulier, constitue une méthode générale simple de préparation des éthers-oxydes les plus variés de l'hydroxyméthyl-2 anthraquinone, comme l'indique la liste des produits figurant ci-dessous.



Liste de quelques alkoxyméthylanthraquinones préparées.
[les corps écrits en italique ont déjà été obtenus par la méthode au *p*-toluène sulfonate ([1]).]

Alcool utilisé.	Nom du substituant alkyle, R, dans (IV).	Formule brute.	F_{inst} (°C).
Méthanol	*Méthyl*	$C_{16}H_{12}O_3$	134
Éthanol	*Éthyl*	$C_{17}H_{14}O_3$	117
β-chloréthanol	β-chloréthyl	$C_{17}H_{13}O_3Cl$	102
Propène-2 ol-1	Allyl	$C_{18}H_{14}O_3$	92
n-propanol	*n-propyl*	$C_{18}H_{16}O_3$	92
Méthylcellosolve	β-méthoxyéthyl	$C_{18}H_{16}O_4$	85
n-butanol	*n-butyl*	$C_{19}H_{18}O_3$	90
i-butanol	*i*-butyl	$C_{19}H_{18}O_3$	106,5
Éthylcellosolve	*β-éthoxyéthyl*	$C_{19}H_{18}O_4$	84
n-pentanol	*n*-pentyl	$C_{20}H_{20}O_3$	98
i-pentanol	*i*-pentyl	$C_{20}H_{20}O_3$	96
Carbitol	*β-éthoxyéthoxyéthyl*	$C_{21}H_{22}O_5$	64
n-heptanol	*n-heptyl*	$C_{22}H_{24}O_3$	82
n-octanol	*n*-octyl	$C_{23}H_{26}O_3$	77
n-dodécanol	*n*-dodécyl	$C_{27}H_{34}O_3$	82
Cyclohexanol	*n*-cyclohexyl	$C_{21}H_{20}O_3$	101
Phénylméthanol	Phénylméthyl	$C_{22}H_{16}O_3$	116
Phényléthanol	Phényléthyl	$C_{23}H_{18}O_3$	76

Le procédé qu'on peut considérer comme un cas particulier de la méthode de Williamson s'en écarte cependant par le fait que la présence d'alcalis caustiques ou de carbonates alcalins est absolument néfaste car elle conduit à la formation d'un produit de doublement analogue à celui signalé plus

haut. Il est à remarquer que la pyridine fait suivre un autre cours à la réaction, laquelle donne lieu à la formation du chlorure d'anthraquinonyl-2 méthylpyridinium, F_{inst} 245°, qui ne réagit pas avec les alcools.

(*) Séance du 12 mars 1962.

(1) A. ÉTIENNE et J. CAMIER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 100.

(2) WITTENBERGER et WIRNITZER, *Lack und Farb. Chem.*, 4, 1952, p. 42; *Chem. Abstr.*, 48, 1954, 3 943-*b*.

(3) J. B. CONANT et L. F. FIESER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 1858.

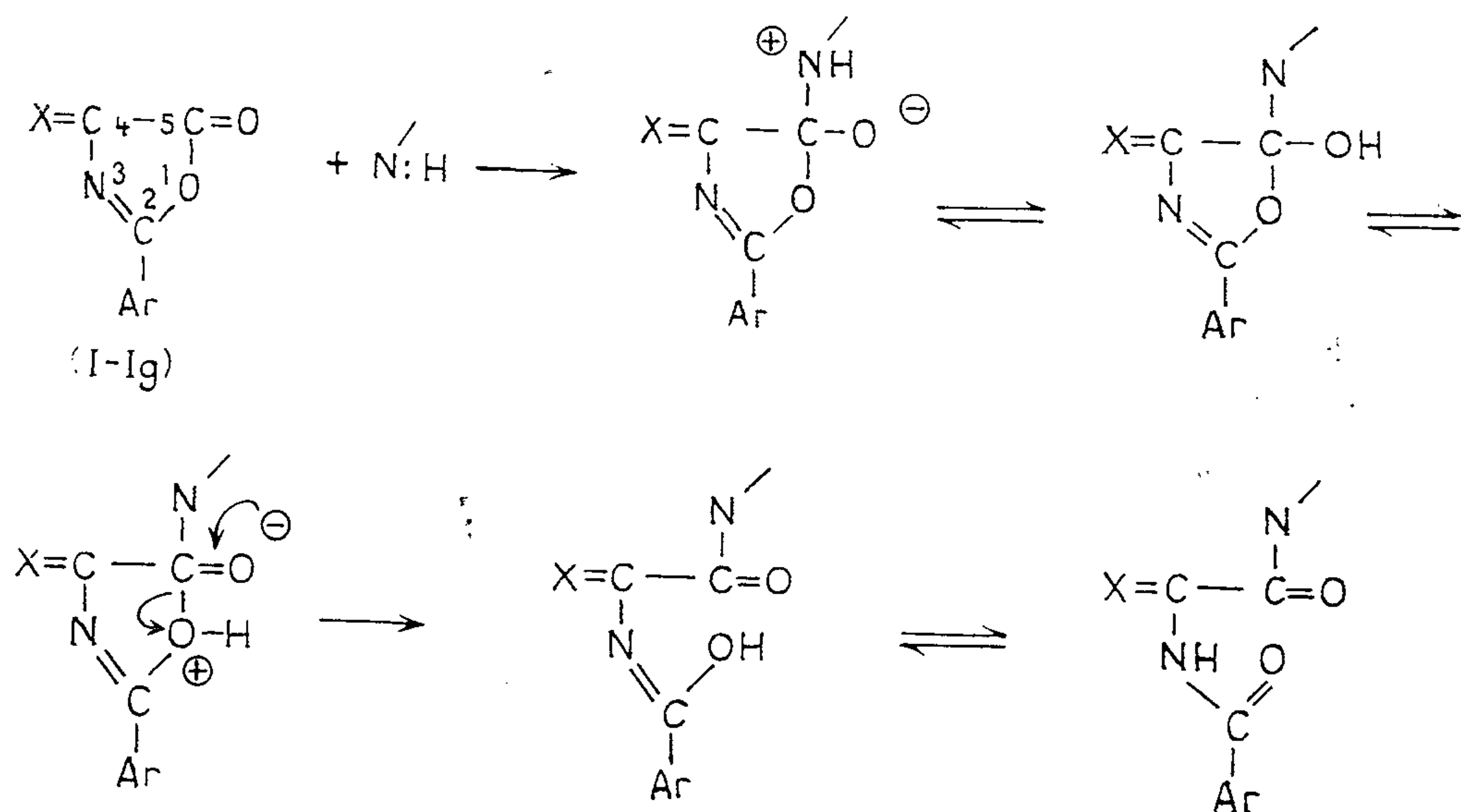
(4) M. D. BHAVSAR, B. D. TILAK et K. VENKATARAMAN, *J. Soc. Industr. Research*, 16 B, 1957, p. 392.

(Paris III, Conservatoire National des Arts et Métiers, Laboratoire de Chimie industrielle.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur certaines réactions des ylidène-4 oxazolones-5*. Note (*) de M. **Evan Baltazzi**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'ouverture du noyau des ylidène-4 oxazolones-5 est fortement influencée par la nature et la structure électronique du substituant en 4. Un mécanisme d'addition nucléophilique conjuguée d'ion hydrure sur une double liaison C=C polarisée est proposé pour expliquer la réduction de la double liaison exocylique de certaines alcoylidène-oxazolones par des agents tels que le $LiAlH_4$ et le KBH_4. Synthèse directe de dipeptides à partir des alcoylidène-oxazolones.

Le noyau des oxazolones-5 (azlactones) est susceptible à l'attaque nucléophilique que nous représenterons par le schéma suivant :



N' : H, nucléophile. X : (I) isopropylidène; (I *a*) *n*-propylidène; (I *b*) isobutylidène; (I *c*) cyclohexylidène; (I *d*) méthyl-2 cyclohexylidène; (I *e*) cinnamylidène; (I *f*) fluorénylidène; Ar : (I-I *f*) phényl. X : (I *g*) (F 128°; éthanol) méthoxy-3 benzoyloxy-4 benzylidène; Ar : benzyl.

Nous avons préparé les oxazolones (I-I*g*) par la méthode utilisant l'acétate de plomb dans le tétrahydrofurane ([1]) en vue d'étudier les facteurs qui gouvernent ce genre de réaction.

Alcoolyse (N' : H = ROH). — Cette réaction a lieu en présence de bases. L'acétate de sodium dans l'alcool ([2]) n'est pas en général assez fort pour affecter les alcoylidène oxazolones; ceci est probablement dû à la présence d'un système crotonoïde et au tautomérisme qui en résulte. Nous avons obtenu par méthanolyse en présence de CH_3ONa, les isopropylidène-2 hippurate de méthyle (F 136°; éthanol) ([3]) (méthyl-2' cyclohexylidène)-2 hippurate de méthyle (F 76°; éther de pétrole), benzylvanillidène-2 phéna-

céturate d'éthyle (F 137°; éther de pétrole) et fluorénylidène-2 hippurate de méthyle (F 226°; éthanol) avec des rendements pratiquement quantitatifs.

La réduction de la double liaison exocyclique de l'isopropylidène oxazolone (I) par les $LiAlH_4$ et KBH_4 a été décrite ailleurs ([4]). Pour expliquer cette réaction nous proposons un mécanisme d'addition nucléophilique conjuguée d'ion H^-, catalysée par la base présente. Cette addition est rendue possible du fait de la polarisation de la double liaison favorisée par la proximité des substituants alcoyles. En effet, la double liaison en 4- des propylidène (I *a*), isobutylidène (I *b*) et cyclohexylidène (I *c*) oxazolones-5 est aussi susceptible à la réduction par le $LiAlH_4$. (I *a*) et (I *b*) donnent des substances vitreuses saturées dont l'analyse correspond à celle d'esters de nature probablement polymère [Rdt 79 %; F 130°; Rdt 92 %; $É_{0,07}$ 160-165° (bain)]. Cependant, (I *c*) conduit à l'hippuramide correspondant, $C_5H_{10} > CHCH(NHCOC_6H_5)CONH_2$ (Rdt 98 %; $F_{déc}$ 276°; éthanol). L'ouverture du noyau de l'oxazolone saturée nécessiterait dans ce dernier cas un nucléophile plus fort que l'alcool : celui-ci est fourni par le NH_4Cl utilisé (avec l'acétate d'éthyle) pour la décomposition de l'excès d'agent réducteur.

Comme prévu, le KBH_4 n'a aucune action réductrice sur les arylidène-oxazolones dont la double liaison est stabilisée par conjugaison avec le noyau benzénique. On observe seulement l'alcoolyse.

Aminolyse (N' : H = amine). — Le noyau des oxazolones est ouvert par des amines de basicité faible telles que l'aniline ([5]). Ainsi les anilides des acides propylidène hippurique ($F_{déc}$ 195°; éthanol) isobutylidène hippurique ($F_{déc}$ 228°; éthanol) et cinnamylidène hippurique ($F_{déc}$ 235°; benzène), ont été obtenus avec des rendements quantitatifs. Curieusement les azlactones dérivées des cyclanones étudiées (I *c*, I *d*, I *g*) demeurent inaltérées par le même traitement. Des bases fortes ouvrent cependant le noyau de ces dernières. Nous avons déjà mentionné que dans des conditions identiques de réduction par le $LiAlH_4$, les propylidène, isopropylidène et isobutylidène oxazolones (I, I *a*, I *b*) donnent des esters alors que la cyclohexylidène oxazolone (I *c*) conduit à l'hippuramide correspondant. Apparemment l'ouverture du noyau des oxazolones dérivées des cyclanones nécessite des nucléophiles plus forts que celle des autres alcoylidène-oxazolones.

Une réaction intéressante donnant des dipeptides consiste à traiter une solution d'alcoylidène-4 oxazolone (0,01 mol) dans l'éther avec une suspension de $LiAlH_4$ (0,005 mol) dans le même solvant à —60°. Après 1 h, on ajoute au mélange réactionnel maintenu à —30° une solution équimoléculaire (0,01 mol) d'un chlorhydrate d'un ester d'aminoacide dans le minimum d'eau. On laisse revenir à la température ambiante et après le traitement usuel, on isole l'ester éthylique du N-benzoyldipeptide. Ainsi

l'ester éthylique de la N-benzoyl DL-valylglycine (Rdt 25 %; F 161°; éther) a été obtenu à partir de l'oxazolone (I) et du chlorhydrate du glycinate d'éthyle.

Les spectres infrarouges et les analyses des substances étudiées confirment leur structure.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) E. Baltazzi et R. Robinson, *Chem. and Ind.*, 1954, p. 191.
(2) S. F. Mc Donald, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 376.
(3) *The Chemistry of Penicillin*, Princeton University Press, N. J., 1949, p. 790.
(4) E. Baltazzi et R. Robinson, *Chem. and Ind.*, 1953, p. 868.
(5) S. J. Lure, S. M. Manofe et Kh. M. Ravikovitch, *J. Chim. Gen.* (russe), 21, 1951, p. 1308.

(*Dyson Perrins Laboratory, Oxford, Angleterre
et Armour Research Foundation, Chicago 16, Illinois, U. S. A.*)

GÉOLOGIE. — *Cycles orogéniques et métallogénie en Armorique méridionale.* Note (*) de MM. **Louis Chauris** et **Jean Guigues**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'Amorique méridionale fournit un exemple instructif de répartition des minéralisations dans un cadre géologique régional.

Cette région correspond à un anticlinorium hercynien reprenant une chaîne antérieure au Cambrien (chaîne cadomienne) ([1]), ([2]).

Trois éléments structuraux principaux, formés successivement, peuvent être distingués :

— les plis de la chaîne cadomienne, dirigés approximativement Est-Ouest, sont soulignés par les anticlinaux de Moëlan, Lanvaux, Bouvron;

— les plis de la chaîne hercynienne dirigés approximativement Ouest-Nord-Ouest-Est-Sud-Est (anticlinal de Cornouaille) recoupent les structures cadomiennes;

— des massifs de granites syntectoniques hercyniens en feuillets se sont mis en place le long d'une zone broyée, au flanc nord de l'anticlinal de Cornouaille; des massifs de granites à contours circonscrits s'échappent de cette bande de granites en feuillets; des massifs de granites indépendants sont situés au Sud de l'anticlinal de Cornouaille.

En résumé, l'Armorique méridionale est caractérisée par une remarquable structure longitudinale, appartenant soit à un premier cycle orogénique (Est-Ouest), soit à un cycle plus tardif (Ouest-Nord-Ouest-Est-Sud-Est). Cette disposition est soulignée par les axes des plis, les allongements des massifs de granites et les accidents directionnels. La répartition des minéralisations apparaît comme un reflet de cette structure ([3]), ([4]).

1. Cycle précambrien. — *a.* Gîtes liés aux *roches basiques* briovériennes. Des massifs discontinus d'amphibolites et de serpentines affleurent en bordure de certains anticlinaux; les amphibolites renferment localement de l'ilménite, les serpentines de la chromite ou de l'amiante.

b. Gîtes liés aux *schistes cristallins.* Les schistes cristallins cadomiens (rétromorphosés à l'hercynien) renferment d'innombrables cristaux de rutile et d'ilménite, à présent concentrés sur certaines plages.

c. Les *axes migmatitiques et granitiques* cadomiens de Moëlan, Lanvaux et Bouvron sont stériles au point de vue de la minéralisation stanno-wolframifère.

2. Cycle hercynien. — *a.* Le *granite d'anatexie* hercynien de l'anticlinal de Cornouaille ne renferme pas d'indices stanno-wolframifères.

b. Des gîtes pneumatolytiques et hydrothermaux sont liés aux *granites à deux micas* hercyniens :

Étain. — La bande stannifère Grandchamp-Abbaretz est en liaison

directe avec le granite syntectonique de Questembert et son prolongement oriental; plus à l'Est, l'importance des indices diminue avec l'enfoncement du granite en profondeur; plus à l'Ouest, dans le prolongement de cette bande stannifère, les secteurs minéralisés (Est de Quimperlé, Sud de Rosporden, Sud de Quimper) alternent avec des secteurs stériles.

Au Nord de cette bande stannifère, quelques massifs de granite en coupoles sont également minéralisés (Locronan, Le Faouët, Guéhenno, la Villeder).

Les massifs de granites méridionaux, de Pont-l'Abbé à la Roche-sur-Yon, sont peu stannifères (petit gisement de Piriac).

Tungstène. — Localement, le tungstène est associé à l'étain; il a été observé au Sud de Quimper et dans les massifs du Faouët, de la Villeder et de Mortagne-sur-Sèvre.

Béryllium. — Quelques indices de béryl sont associés à la cassitérite; d'autres indices en sont indépendants (Coray, Pont-l'Abbé, Quiberon, Nantes).

Uranium. — Tous les gisements d'uranium sont localisés au Nord de la grande ligne de faille Pointe du Raz-Nantes-Parthenay. Il n'existe pas de relation spatiale directe entre étain et uranium. Les gisements d'uranium sont uniquement concentrés dans certains granites (Le Faouët, Pontivy, Mortagne, Parthenay) et souvent en bordure de ces massifs.

c. Gîtes hydrothermaux jalonnant des *fractures longitudinales :* un important accident directionnel hercynien est situé au Nord de l'axe granitique précambrien Lanvaux-Angers. Des gisements aurifères et plombifères, ne présentant pas de relation visible avec un magma, sont connus le long de cet accident.

d. Les gisements de houille stéphaniens sont localisés dans des *fossés d'effondrement.* Dans la région ouest, caractérisée par le resserrement des plis, leur traînée est unique, si l'on met à part le petit bassin de Kergogne; leurs deux branches orientales correspondent à deux ramifications majeures de la structure.

3. Conclusions. — 1° L'Armorique méridionale présente deux cycles orogéniques superposés. Ces deux cycles sont structuralement et métallogéniquement différents; en particulier, la phase géosynclinale avec mise en place de roches ultrabasiques minéralisées en chromite, existe seulement dans la chaîne précambrienne.

2° La formation du rutile et de l'ilménite des schistes cristallins cadomiens s'est effectuée seulement lors de la rétromorphose des schistes pendant le cycle hercynien.

3° La bande rectiligne des granites hercyniens stannifères de Quimper à Abbaretz est située entre les axes anticlinaux précambriens, de Lanvaux, au Nord, de Moëlan et de Bouvron au Sud, et *parallèlement* à eux. La stérilité de bandes de granites hercyniens *obliques* par rapport à ces axes

anciens, qu'ils recoupent, est frappante (Nord d'Hennebont, Sud-Est de Vannes à Nantes).

4° Le filon de quartz jalonnant la dislocation hercynienne Vannes-Nantes *oblique* par rapport aux structures cadomiennes, est stérile; par contre, la zone de dislocation Baud-Angers, également hercynienne, mais *parallèle* à l'axe cadomien Lanvaux-Angers est minéralisée.

La répartition de la minéralisation hercynienne — en liaison visible (Sn) ou invisible (Au, Pb) avec un magma — semble donc, en partie du moins, contrôlée par des structures beaucoup plus anciennes.

Le terme de « *zone structuro-métallogénique* » (5) a été utilisé pour souligner la liaison entre la structure et la répartition des minéralisations. Cette relation, remarquable en Armorique méridionale, ne peut être véritablement comprise que lorsque l'analyse structurale a été assez poussée, non seulement pour distinguer les minéralisations propres à chaque cycle, mais aussi pour déterminer l'influence d'un cycle antérieur sur l'apparition et la répartition des minéralisations d'un nouveau cycle.

(*) Séance du 12 mars 1962.

(1) J. COGNÉ, *Thèse*, Strasbourg, 1957; *Mém. Expl. Carte géol. dét. France*, 1960.

(2) J. COGNÉ, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 2, 1960, p. 213.

(3) *Carte des Gîtes minéraux de la France au 1/320 000e, feuilles Brest, Rennes et Nantes* (Publication B. R. G. M.).

(4) *Cartes de prospection alluvionnaire du B. R. G. M.* (inédit).

(5) I. A. BILIBIN, *Provinces métallogéniques et époques métallogéniques*, Moscou, *Gosgeoltekhizdat*, 86 p., 1955, Traduction S. I. G., n° 1 521 du B. R. G. M.

(*Laboratoire de Minéralogie de l'Institut Catholique de Paris et B. R. G. M.*)

GÉOLOGIE. — *Découverte d'une faune cénomanienne dans la carrière de Viennay (Deux-Sèvres).* Note (*) de M. **Michel Steinberg**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Une faune de petits Lamellibranches et de Bryozoaires a été découverte dans les assises supérieures de la carrière de Viennay. La présence de ces fossiles d'âge cénomannien, montre que la transgression crétacée a atteint la Gâtine vendéenne.

La briquetterie Ayrault exploite à Viennay (à une dizaine de kilomètres au Nord de Parthenay) une très grande carrière. L'essentiel de cette exploitation est constitué par des argiles provenant de l'altération sur place du Briovérien (schistes, micaschistes, gneiss et quelques bancs d'amphibolites).

Au-dessus de ces produits d'altération, qui peuvent atteindre 15 m d'épaisseur, on trouve une série d'assises sédimentaires qui ont déjà été décrites [1], [2]. Elles avaient été rattachées au Tertiaire continental (sidérolithique).

C'est dans l'Ouest de la carrière que j'ai trouvé des fossiles. Dans cette zone on peut observer la coupe suivante (*c* — *c'* sur la figure) : *de haut en bas* on trouve :

1. 1 à 1,5 m d'argiles bariolées rouges et jaunes qu'il faut probablement considérer comme du « Sidérolithique ».

2. 1,5 m d'une assise fossilifère constituée par :

— un horizon de sables et sables argileux jaunâtres à bruns, contenant des zones grésifiées;

— un horizon d'argiles jaunâtres qui contient des petits lits d'une argile très fine soit blanche soit jaune vif.

3. 8 à 10 m de produits d'altération du Briovérien.

Les fossiles trouvés appartiennent à deux groupes. On trouve de petits Lamellibranches difficiles à déterminer mais appartenant sans aucun doute au genre *Ostrea* et au genre *Exogyra*. D'autre part, j'ai trouvé des petits bryozoaires en assez grande quantité.

Sur les conseils de M. J. Alloiteau, ils ont été soumis à M. Buge. Parmi eux, ce dernier a déterminé l'espèce *Clausa heteropora* (d'Orbigny, 1853). Cette espèce a été décrite par d'Orbigny, dans le Cénomanien de Villers-sur-Mer et dans celui du Mans. M. Buge m'a également précisé que les échantillons de Viennay étaient très proches de ceux du Mans.

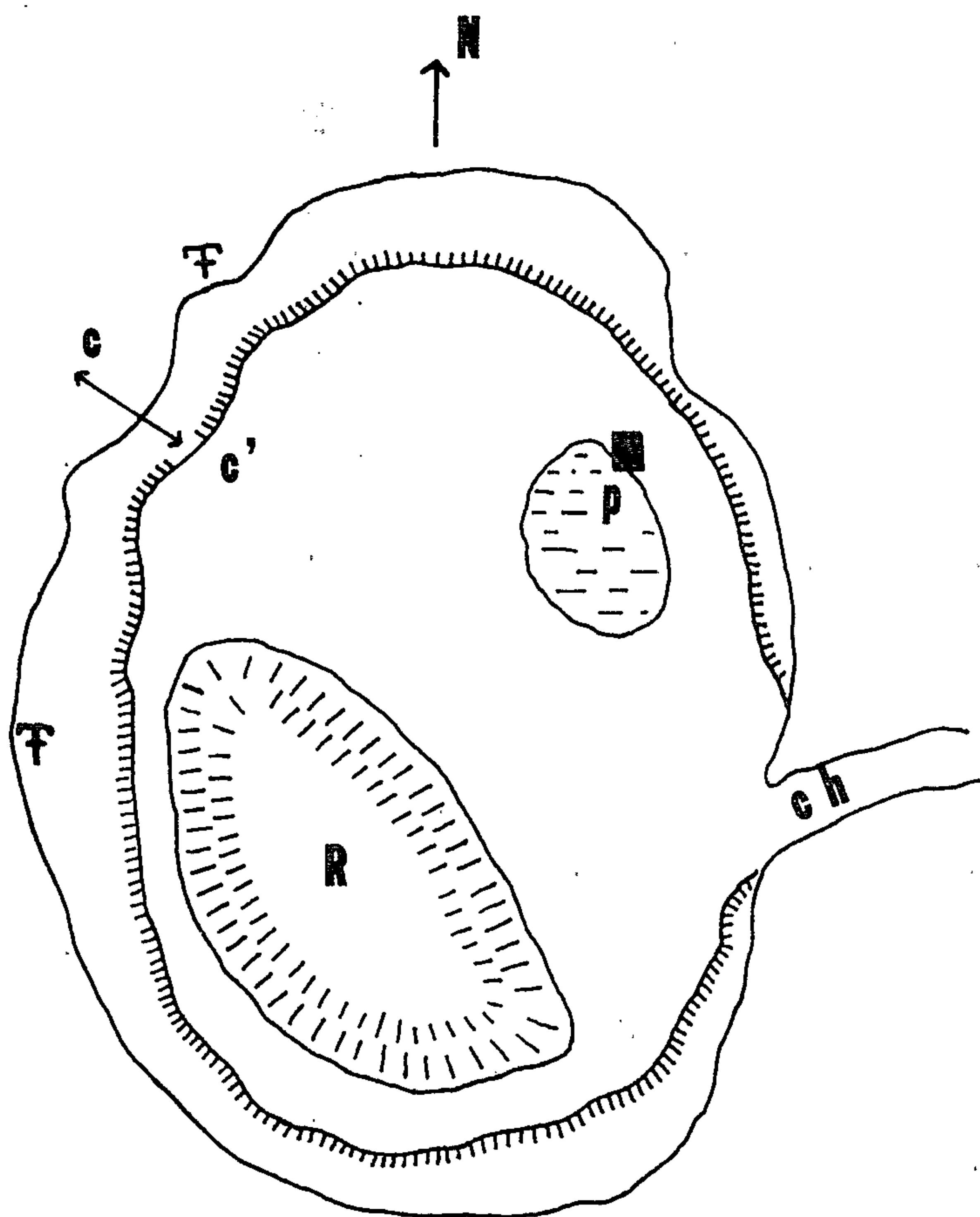
Il convient de signaler de plus que ces échantillons fossilifères contiennent un peu de glauconie.

J'ai découvert d'autres points fossilifères dans cette partie ouest de la carrière de Viennay (*fig.*) mais la stratigraphie de ces autres gisements est beaucoup moins nette.

Les coupes qu'on peut relever au Nord et à l'Est de l'exploitation sont extrêmement différentes de celle qui vient d'être décrite. Elles sont caractérisées par la présence d'argiles grises et noires. Des études palynologiques

permettront peut-être d'en préciser la signification. Il faut noter qu'elles ressemblent aux argiles décrites classiquement à la base du Cénomanien.

La présence de Cénomanien bien individualisé dans la carrière de Viennay montre que, dans le Nord du Poitou, le Crétacé a été largement transgressif vers l'Ouest.



Plan schématique de la carrière de Viennay en novembre 1961. C-C', coupe NO; R, monticule d'argile servant de réserve durant l'hiver; *p*, zone la plus basse de l'exploitation, avec station de pompage; *ch*, chemin d'accès reliant la carrière à la route nationale Parthenay-Thouars.

Cette découverte fournit une preuve paléontologique des hypothèses que j'ai précédemment exposées, hypothèses qui reposaient sur des données purement sédimentologiques (3). Elle coïncide d'ailleurs avec la découverte de niveaux fossilifères cénomaniens au nord de la feuille de Bressuire, dans la région de Rigné (4).

(*) Séance du 12 mars 1962.
(1) G. MATHIEU, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 51, n° 239, 1953.
(2) C. KLEIN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 151.
(3) M. STEINBERG, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1826.
(4) J. GABILLY, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2723.

(*Laboratoire de Géologie, Orsay.*)

GÉOLOGIE. — *Roches « malades », minerais de minières et grès ladères dans la région de Châteaubriant (Loire-Atlantique).* Note (*) de M. **Claude Klein**, présentée par M. Pierre Pruvost.

1. Les argiles kaoliniques et les minerais de fer de Rougé. — Le minerai exploité dans la minière de Rougé est associé, pour partie à l'affleurement des « Schistes intermédiaires », pour partie à l'affleurement du Grès armoricain supérieur.

a. Les « Schistes intermédiaires » sont altérés sur plusieurs mètres (15 à 20 peut-être) en une argile kaolinique blanche, jaune ou rouge brun emballant des rognons ferrugineux, épars ou groupés en amas. La haute teneur en métal de ce minerai (de 46 à 52 %) justifie la mise en œuvre d'installations de lavage. La structure feuilletée des schistes s'affirme à des profondeurs variables, le passage des schistes altérés aux argiles kaoliniques étant toujours graduel. A mi-chemin entre la Maingaie et la Béhorais, à la base du versant Nord du vallon de la minière, les schistes ameublis prennent une teinte rose violacé et, outre le minerai en rognons, renferment de minces lits d'un grès ferrugineux à grain fin.

b. A 300 m au Sud du château d'eau (cote 98), des sables argileux, grossiers, ocres ou rougeâtres, offrant le faciès ordinaire des « sables rouges » pliocènes, reposent sur la tranche des schistes et des grès ordoviciens ramollis (sommet du niveau du Grès armoricain inférieur). Un minerai à faible teneur, est interstratifié dans cette série schisto-gréseuse.

c. Le minerai exploité dans la partie Sud de la minière (butte de Dérouet) se présente sous la forme d'un grès ferrugineux se débitant en plaquettes. Les bancs riches en fer alternent avec des bancs de grès-quartzite, à cassure esquilleuse; mais les cas de passage latéral d'un faciès à l'autre ne sont pas rares. Le pendage de la série oscille autour de 30° Sud. Le minerai, ne titre que 40 à 42 % de métal. Au sommet de la butte, des dalles ou des fragments de grès « roussard », hors de place, attestent encore la présence ancienne du niveau des « sables rouges ».

2. Les argiles kaoliniques et la formation a ladères du Tertre Rouge et de la Croix des Landelles. — 1° Au *Tertre Rouge* (à 4,5 km au Sud-Ouest de Châteaubriant) on exploite, comme terre réfractaire, des argiles kaoliniques associées à la bande d'affleurement des Schistes d'Angers. Il s'agit d'argiles noires auxquelles des veinules d'argile blanche donnent localement un aspect marbré.

Au fond des carrières c'est un schiste pourri plutôt qu'une argile véritable qu'on extrait. Les argiles noires sont masquées sous une nappe d'argiles sableuses ou de sables argileux : le plan de contact entre les deux formations est accidenté de nombreuses poches, mais toujours franc. Certaines poches atteignent de 3 à 7 m de profondeur : le fond est tapissé

par des argiles blanches ou grises dans lesquelles sont emballés des nodules ou des rognons de minerai de fer, de la taille du pouce à celle du poing. La masse du remplissage est constituée par des argiles maigres, de teinte jaunâtre ou verdâtre, ou par un sable fin, jaune ou rouge, ou par des lentilles d'argile grise, sable et argile présentant alors une esquisse de litage.

Des blocs de grès sont inclus dans cette formation culminante, épaisse de 2 à 3 m en moyenne : ce sont soit des grès ordoviciens, de provenance locale, soit des grès du type « ladère ».

2° A la *Croix des Landelles* (Nord-Ouest d'Erbray) la formation à ladères est encore mieux caractérisée. Les argiles kaoliniques subordonnées sont moins puissantes qu'au Tertre Rouge, mais leurs rapports avec les terrains à ladères y sont les mêmes.

Noyés dans une gangue argilo-sableuse on observe soit des blocs de grès à ciment siliceux ou silico-ferrugineux et à cassure lustrée dont la pâte est tantôt très fine, tantôt de grain plus grossier, soit des blocs d'un véritable conglomérat dans lequel on distingue des fragments de grès, de forme et de taille quelconques, comme si les débris d'une croûte siliceuse ancienne avaient été réincorporés dans une croûte identique plus récente.

3. Le sens de l'association des roches « malades », des minerais de minières et des silicifications superficielles. — 1° *Roches malades et minerais de minières.* — C'est L. Cayeux qui, le premier, a proposé une interprétation pédogénétique des minerais de minières de la région [(1), p. 89-90]. Les faits observés à Rougé, où le caractère résiduel et autochtone des argiles kaoliniques est évident, sont en accord avec l'explication avancée. Les analyses de J. Nicolas ont, d'autre part, permis de chiffrer l'importance des migrations *per ascensum* du fer inclus, à l'état diffus, dans les Schistes d'Angers : si la teneur en Fe_2O_3 est de 7,12 % dans la roche saine, elle tombe à 0,45 % dans la partie moyenne des argiles kaoliniques sus-jacentes [(4), p. 214]. Les rognons de minerai, disposés en nids ou en amas au sein des argiles résiduelles en place, peuvent donc être considérés comme les produits de la concentration secondaire du fer mis en mouvement au cours de la pédogenèse.

Il est probable cependant qu'à Rougé le minerai de couche interstratifié au sommet de l'assise du Grès armoricain supérieur et à la base de l'assise des Schistes intermédiaires a contribué au même titre que le fer dispersé, à l'état moléculaire, dans la masse de ces terrains, au développement exceptionnel des amas ferrugineux entre le Maingaie et la Béhorais.

Les grès ferrugineux de la butte de Dérouet procèdent peut-être eux-mêmes, pour partie de la concentration du fer diffus, pour partie d'une remise en marche du fer inclus dans ces « passages ferrugineux, inégaux, discontinus et de très faible importance » dont Kerforne a singalé la présence au sein de l'assise du Grès armoricain supérieur [(3b), p. 229)].

2° *Roches malades et terrains à ladères.* — A Rougé nous n'avons pas observé l'équivalent de la formation à ladères : elle a dû être dispersée

lors du creusement du vallon de la minière. Mais, au Tertre Rouge et à la Croix des Landelles, cette formation est indépendante des argiles kaoliniques subordonnées : sa composition minéralogique comme la netteté de son contact avec les argiles réfractaires imposent de l'admettre. On peut donc, à la suite de J. Nicolas, considérer les argiles maigres superficielles « comme une formation rapportée au-dessus des couches sous-jacentes en place » [(4), p. 225]. Dans cette perspective, les argiles blanches qui tapissent le fond des poches seraient des argiles sédimentaires et les nodules ferrugineux qu'elles contiennent seraient, soit des nodules remaniés empruntés à d'anciens sols amputés de leurs horizons supérieurs, avant la mise en place de la formation de transport culminante, soit des concentrations ferrugineuses nées dans cette formation au cours d'une pédogenèse ultérieure.

Quant aux ladères ils dérivent de la cimentation des sables argileux ou des argiles sableuses au sein desquels on les rencontre; les ladères à ciment silico-ferrugineux sont associés à des dépôts qui étaient plus riches en fer.

CONCLUSION. — Quels rapports convient-il, d'établir entre les phénomènes d'altération profonde, générateurs des roches malades, des argiles kaoliniques et des minerais de minières d'une part, et les phénomènes de silicification dont les ladères attestent l'efficacité d'autre part ?

Les coupes de Rougé, de la Croix des Landelles et du Tertre Rouge tendent à prouver que les deux séries de phénomènes sont distinctes. Les schistes pourris, les argiles kaoliniques et les minerais de minières seraient hérités de périodes durant lesquelles un climat chaud, à nuance humide, a élaboré des sols profonds avec migration des sesquioxydes.

Les ladères se seraient constitués aux dépens d'une formation de transport, dans des circonstances paléoclimatiques propices à l'apparition de croûtes siliceuses (climat chaud à nuance aride).

L'absence de repères stratigraphiques interdit de dater les événements dans la région de Châteaubriant, mais l'étude de formations similaires dans le vaste domaine qui s'étend du Cotentin au Seuil du Poitou nous a convaincu du caractère hétérochrone de ces faciès d'altération profonde et de ces silicifications superficielles. Ni les uns, ni les autres ne peuvent être rapportés en bloc à une époque déterminée (l'Éocène par exemple); ni les uns, ni les autres ne permettent, par conséquent, de dater les formes qu'ils jalonnent. L'association, constatée en divers points de la « pénéplaine armoricaine », de roches malades et de ladères, est la meilleure preuve du caractère acyclique de cette surface d'aplanissement.

(*) Séance du 12 mars 1962.

(1) L. CAYEUX, *Congrès général du Génie civil*, Session nationale (mars 1918), Section IV (Mines et Métallurgie), Paris, 1918, p. 66-95.

(2) S. DURAND, *Thèse* (*Mémoires Soc. géol.* et *minér. de Bretagne*, 12, Rennes, 1960).

(3) F. KERFORNE : *a. Bull. Soc. géol. Fr.*, 4e série, 15, 1915, p. 191-211; *b. Ibid.*, 4e série, 17, 1917, p. 229-232.

(4) J. NICOLAS, *Thèse*, Paris, 1957.

(*Institut de Géographie, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Première preuve paléontologique de l'existence du Cambrien dans le Maroc central.* Note (*) de M. **Philippe Morin**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La confirmation de la présence d'Archæocyathidés dans les calcaires marmorisés du haut pays Zaïan, interstratifiés dans des séries schisteuses avec de nombreuses passées de roches volcaniques et de tufs, apporte la preuve formelle de l'existence du Cambrien dans la partie méridionale du massif hercynien central du Maroc et permet de préciser l'âge d'une partie du volcanisme très intense qui se manifesta dans cette région au Géorgien et vraisemblablement aussi à l'Acadien.

L'existence de calcaires marmorisés dans la partie sud-est du Maroc central a été signalée par M. H. Termier en 1936 : d'une part, au pied du jbel Bou-Gaoun, au Nord de la plaine de Sidi-Lamine [(1), p. 456)] et, d'autre part, aux environs d'Aïn-Chegaga, à l'Est de la maison forestière de Bou-Acila [(1), p. 484]. Ils sont connus maintenant en de nombreux points du pays Zaïan, notamment près de la maison forestière de Goaïda, à Sidi-Ali-bou-Salem, dans le cœur de l'anticlinal de Sidi-bou-Abbed, dans la plaine de Bou-Ibenrare, au jbel Hadid, etc. On pensait, depuis 1936, qu'il s'agissait de calcaires viséens recristallisés au contact de roches éruptives (dolérites), opinion qui fut battue en brèche lorsqu'il fut démontré d'abord que ces calcaires marmorisés sont en réalité interstratifiés dans des formations indubitablement antéviséennes (2), puis lorsqu'on les trouva *en galets*, associés à d'autres galets de roches vertes (« dolérites ») et de quartzites, à la base même du Viséen transgressif, notamment sur le versant sud-est du massif volcano-détritique de Tazekift, en bordure de la plaine carbonifère de Sidi-Lamine (au point de coordonnées Lambert : $x = 431$, $y = 252{,}9$, feuille Boujad 5-6) [(3), p. 36].

En ce qui concerne les calcaires marmorisés qui affleurent au voisinage de la maison forestière de Goaïda, en plein cœur des « montagnes en quartzites » du pays des Zaïan, nous y avions observé dès avril 1951, en compagnie du regretté Paul Fallot et de M. G. Suter, des traces subcirculaires de 2 cm de diamètre environ, mais sans pour autant y attacher l'importance qu'elles méritaient. Depuis, nous avions envisagé à plusieurs reprises la probabilité que ces traces soient des restes d'Archæocyathidés [(3), p. 37], mais Mme F. Debrenne, spécialiste de ces faunes, n'avait pu, malgré une étude minutieuse d'échantillons qui lui avaient été confiés, y déceler d'organisation interne, celle-ci ayant disparu par suite de la marmorisation intense. Une nouvelle preuve vient d'être fournie, qui exclut toute aberration individuelle, puisque en compagnie de MM. J. Destombes, J.-P. Schaer, N. Spjeldnaes et de Mlle S. Willefert, nous avons reconnu, à la partie supérieure des calcaires marmorisés, un banc particulier qui montre des traces mieux conservées et indiscutablement organiques : ce sont des sections subcirculaires à deux parois

concentriques, avec, semble-t-il, des cloisons radiales entre les deux. Cette structure confirme l'appartenance de ces organismes à des Archæocyathidés, ce qui démontre paléontologiquement l'existence du Cambrien (probablement le Géorgien) dans le Maroc central, envisagée déjà par analogie de ces calcaires avec les formations géorgiennes du Haut Atlas et de l'Anti-Atlas [(2), (3)]. Il en résulte un certain nombre de conséquences fort importantes, qui seront seulement évoquées ici.

Cette découverte, qui étend notablement l'aire d'extension connue des calcaires à Archæocyathidés au Maroc, permet d'attribuer au Cambrien les puissantes séries volcano-sédimentaires à passées de calcaires marmorisés, récemment mises en évidence dans le cœur des boutonnières quartzitiques du pays Zaïan (4) et qui se manifestent par des coulées multiples de roches à structure doléritique et des tufs, interstratifiés dans des schistes, des pélites et des conglomérats à éléments volcaniques; ces séries volcano-sédimentaires, qui se révèlent dans le paysage par des formes molles et une teinte fauve très caractéristique, appartiennent — au moins pour une part notable — au Géorgien.

Cette attribution apporte un argument de plus à l'hypothèse de l'âge acadien de la série schisteuse verdâtre qui les surmonte, ou schistes d'Ouardane, légèrement métamorphique, intensément tectonisée, dans laquelle les formations volcaniques existent encore à la base, et qui est sous-jacente aux puissants grès et quartzites au pays Zaïan; ceux-ci sont très vraisemblablement l'équivalent des grès et quartzites d'El-Hank de la Meseta côtière (5) puisqu'ils supportent une puissante série schisteuse dont l'âge ordovicien a été récemment démontré paléontologiquement (6).

Signalons enfin que le calcaire marmorisé de Goaïa renferme des galets de roches éruptives diverses : granite, « dolérites », etc. certainement antécambriennes, roches qu'on connaît d'ailleurs déjà en affleurement dans le pays Zaïan.

(*) Séance du 12 mars 1962.

(1) H. TERMIER, *Notes et M. Serv. Mines et Carte géol. Maroc*, nº 36, 1936.

(2) PH. MORIN, *Notes maroc.* (Soc. Géogr. Maroc), nos 11-12, 1959, p. 16-25.

(3) PH. MORIN, *Mines et Géol.*, Rabat, nº 11, 1960, p. 31-39.

(4) Notamment dans les anticlinaux de Tazekift à Sidi-bou-Abbed, de Berreda-Goaïda, de Bou-Acila-Ourhdad et de l'oued Aougla à Sidi-Belrhit, ainsi que dans la plaine de Bou-Ibenrare, au jbel Hadid, dans le cœur du massif du Bou-Guergour.

(5) L'âge acadien de ceux-ci a été précisé par J. DESTOMBES et A. JEANNETTE : *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2912.

(6) J. DROT et PH. MORIN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1837.

(*Service géologique du Maroc, Rabat.*)

GÉOLOGIE. — *Géochronologie thermique.*
Note de M. **Pierre Laffitte**, présentée par M. Pierre Pruvost.

En Géologie, le « Temps » prend souvent le caractère d'un mythe facile à invoquer lorsqu'on comprend mal et la « Profondeur » joue parfois un rôle comparable. La pratique de la géochronologie basée sur la radioactivité a quelque peu altéré ce caractère mythique du facteur temps. Mais, dès qu'un phénomène est ancien, par exemple antécambrien, si les mesures de temps absolu permettent de connaître en gros son âge, pratiquement la durée de son évolution reste inconnue.

Or, il existe un paramètre dont la géochronologie peut se servir et qui permet, dans certains cas, de définir une limite supérieure à la durée d'un phénomène. Ce coefficient est le coefficient de diffusivité thermique.

A partir de la radioactivité naturelle, on définit une *constante de désintégration radioactive* liée au temps par une équation différentielle très simple. L'intégration de cette équation permet, comme on sait, d'aboutir à la mesure des temps absolus. Elle est la base de la géochronologie nucléaire.

De même, à partir de la propagation de la chaleur, on définit un facteur caractéristique des propriétés thermiques de la roche, le *coefficient de la diffusivité thermique*, lié au temps par une équation différentielle. Cette équation est moins simple que celle qui régit la désintégration radioactive. Sa résolution fait intervenir diverses considérations (conditions initiales, conditions aux limites) qui rendent plus complexes les interprétations. Mais, quelles que soient ces difficultés, la solution existe et permet d'introduire une géochronologie thermique qui donne des indications sur les *durées absolues*, directement liées aux phénomènes géologiques observés et aux hypothèses adoptées pour l'interprétation de ces phénomènes.

Ce facteur géochronologique n'a été utilisé que rarement [*cf.* l'excellente bibliographie de Lovering, 1955 ([1])] et dans des conditions qui sont critiquables [conditions initiales mal choisies, *cf.* Laffitte, 1960 ([2])]. Pour faire comprendre intuitivement sa nature, il suffit d'indiquer que le *coefficient de diffusion thermique permet de donner un sens précis et calculable à l'affirmation : un échauffement local ne peut durer longtemps.*

Si l'on exprime l'adjectif *local* en volume, ou en longueur, le coefficient permet d'exprimer l'adverbe *longtemps* en jours, en années, en milliers d'années, etc., moyennant certaines hypothèses sur les conditions de l'échauffement (magma, fluide chaud, etc.) les conditions initiales (vide ou cheminée apparaissant brusquement, remplacement progressif du fluide devenant de plus en plus chaud, etc.) et les conditions extérieures lointaines. La précision de ces *durées absolues* ne dépend absolument pas de *l'âge absolu* : elle reste là même, qu'il s'agisse d'archéen ou de tertiaire. Le degré d'approximation dépend de la plus ou moins grande véracité

des hypothèses adoptées. On peut, en faisant varier ces hypothèses, obtenir une gamme des durées probables.

Certes, ce coefficient ne donne aucune vérité absolue : les conclusions chiffrées sont inséparables des hypothèses qui les provoquent. Mais ceci est vrai dans une certaine mesure pour tout raisonnement scientifique, et ce n'est pas une raison pour rejeter un puissant soutien pour la compréhension des phénomènes. A l'esprit tenté de prodiguer le temps, tout en raisonnant avec des échauffements locaux, des injections, des rhéomorphoses, etc. il permet d'opposer une impossibilité physique. Rejetant *a priori* certaines explications, il peut en provoquer d'autres.

Il conduit à penser que les durées probables de certains phénomènes sont plus faibles qu'on ne l'estime généralement. Ainsi la formation d'un gisement filonien de greisen ou de skarn, certains phénomènes de métamorphisme de contact peuvent s'accomplir en un petit nombre d'années, voire même quelques jours. Nous pourrions être tentés de l'oublier, habitués que nous sommes à parler de millions d'années. C'est une consolation pour l'esprit humain, qui en fait reste psychologiquement incapable de se représenter ce qu'est une durée d'un million d'années, de se dire que certains phénomènes géologiques — peut-être le plus grand nombre — se sont produits lentement, mais... de façon géologiquement instantanée. Et l'intérêt des expériences de laboratoire ou les observations de phénomènes actuels, si aisés à raccorder à l'observation de terrain, s'en trouve accru.

(1) T. S. Lovering, *Econ. Geol. U. S. A.*, 50th Ann., 1955, p. 249-281.

(2) P. Laffitte, *Bull. Soc. franç. Minéral. Crist.*, 83, 1960, p. 113.

(*Bureau de Recherches géologiques et minières.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la stratigraphie du Crétacé d'une unité interne de la Sierra del Hauz (Rif septentrional, Maroc).* Note de MM **Jacques Kornprobst**, **Pierre Marie** et **Michel Villiaumey**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'une des unités de la portion septentrionale de la Dorsale calcaire du Rif possède un Crétacé marin, peu puissant mais presque complet, dont la base est à *Nannoconus* et le sommet à *Rosalines*. Il est vraisemblable que, tout au moins dans cette région, l'aire de sédimentation correspondant au domaine de la Dorsale calcaire était immergée durant toute cette période.

Dans *L'Essai sur la Géologie du Rif septentrional* (1), Paul Fallot distinguait trois domaines concentriques dans la partie interne de l'arc rifain :

— la zone paléozoïque à l'Est;

— la Dorsale calcaire;

— la zone des flyschs à la périphérie.

La Dorsale calcaire est rompue par la cluse de Tétouan et se prolonge, au Nord de cette cité, par la Sierra del Hauz, chaînon considéré d'abord comme autochtone ou para-autochtone, dans lequel Paul Fallot signalait un complexe carbonaté comprenant le Trias supérieur et le Lias inférieur, recouvert en transgression par l'Éocène et l'Oligocène.

On a suggéré dans de récents travaux (2), que la chaîne du Hauz était constituée d'un empilement de nappes venues de l'Est. L'étude stratigraphique de l'une de ces unités, parmi les plus occidentales, permettait d'y dater des assises du Rhétien (3), du Lotharingien et du Domérien (4). Par ailleurs, des niveaux appartenant au Crétacé inférieur viennent d'être décrits (5), également sur la bordure Ouest du Hauz.

Nous avons l'intention de donner ici la stratigraphie du Crétacé de l'une des unités les plus orientales de la chaîne, constituant, en particulier, le versant Est de la Hafa ed Dohor. Notons que, du fait d'importants laminages tectoniques, la succession lithologique de cette période n'est jamais entièrement réalisée sur une même transversale. Il a fallu la reconstituer à partir d'échantillons prélevés sur plusieurs coupes. La suite stratigraphique faisant l'objet de cette Note doit donc être considérée comme synthétique et les épaisseurs comme correspondant au maximum observé.

Le Crétacé recouvre parfois des niveaux à silex, attribués au Pliensbachien, ou des calcaires verdâtres situés plus haut dans le Jurassique; mais le plus souvent, par étirement de ces termes, il repose directement sur un calcaire massif du Lias moyen.

On y distingue :

1. Un conglomérat remaniant des galets allongés d'un calcaire gris vert; le cœur de ces débris est souvent occupé par un rognon de silex

noir de la taille du poing, ces concrétions siliceuses pouvant également se trouver isolées dans la masse du poudingue. Le ciment constitue une proportion importante de la roche; sa nature pétrographique est identique à celle des éléments calcaires qu'il contient : essentiellement formé de calcite microcristalline, il englobe fréquemment des grains anguleux ou arrondis de quartz, quelques sphérules de collophanite et de glauconie et de très rares paillettes de muscovite; on distingue d'assez nombreux débris d'Oursins, des Radiolaires pseudomorphosés par de la calcite, de rares Arénacés et *Nodosaria* sp.; de plus, des *Nannoconus* entrent, pour une part importante, dans la composition du fond microcristallin. Il s'agit là d'un conglomérat intraformationnel, remaniant un unique sédiment, probablement au cours même de son dépôt ou peu après. Ce niveau peut atteindre une quarantaine de mètres de puissance à la Hafa ed Dohor.

2. Un complexe calcaro-marneux grisâtre, se débitant souvent en petites plaquettes et dans lequel il est fort malaisé d'établir, sur le terrain, des subdivisions de faciès. Sa composition minéralogique est relativement constante et ne diffère de celle du niveau précédent que par des teneurs variables, parfois importantes, en minéraux argileux et par la présence de quelques mouches de pyrite. La fraction organique est parfois considérable et d'une conservation excellente; elle comporte :

— un fond identique dans toute l'épaisseur de la formation : débris d'Oursins, spicules de Spongiaires, valves d'Ostracodes, « Filaments » et fragments osseux;

— diverses associations microfauniques qui permettent de définir plusieurs horizons :

a. Radiolaires, Nannoconus, Globigerina infracretacea;

b. Lingulina sp., *Globigerina cretacea, Rosalinella* cf. *stephani, R.* (*Thalmanninella*) *brotzeni* Sigal, *R. appenninica* Renz; l'on observe de plus une très grande abondance de Foraminifères qu'on peut rapporter à *Pithonella ovalis, Lagena sphaerica* etc. et que nous grouperons sous le nom général de *Leptodernella*;

c. Nodosaria sp., *Gumbelina globulosa* Ehrb., *Rosalinella linnei* d'rb., *R. appenninica* (*linnei* Renz), *R.* (*Thalmanninella*) *brotzeni* Sigal, *Leptodernella*;

d. Gumbelina globulosa Ehrb., *Globigerina cretacea, Rosalinella lapparenti* Brotz., *R. tricarinata* Querr, *R. mariai* Gandolfi.

Ce niveau a tout au plus trente mètres d'épaisseur et, bien souvent, il est entièrement laminé.

En résumé, nous pouvons admettre :

— que le niveau 1 représente tout ou partie du Crétacé inférieur;

— que le niveau 2 comprend les termes suivants :

horizon *a* : Hauterivien ou Barremo-Aptien;

» *b* : Cénomanien;

» *c* : Turonien inférieur;

» *d* : Sénonien inférieur (Emschérien).

Un calcaire gréseux de l'Éocène inférieur ou moyen, à *Microcodium*, recouvre cette série.

Ainsi, la plus grande partie du Crétacé semble représentée dans cette unité de la Sierra del Hauz, par des formations marines à microfaunes pélagiques. Nous n'avons cependant aucun indice de la présence de l'Albien; vu la constante de faciès du niveau 2, il est possible que cette lacune corresponde à un arrêt de sédimentation, mais nous ne pouvons toutefois l'affirmer, Par ailleurs, le Crétacé « moyen », Cénomano-Turonien, ne paraît pas avoir été caractérisé jusqu'à maintenant dans l'ensemble de la Dorsale calcaire du Rif; Paul Fallot interprétait cette lacune comme correspondant à une période d'émersion. Il apparaît maintenant qu'au moins en ce qui concerne la Sierra del Hauz l'aire de sédimentation de la future chaîne calcaire n'ait jamais cessé d'être immergée au cours du Crétacé.

(1) P. Fallot, *Mem. Serv. Geol. Maroc*, n° 40, 1937.
(2) M. Mattauer, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 374.
(3) M. Leikine, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1961, p. 135-136.
(4) J. Kornprobst, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1961, p. 133-134.
(5) J. F. Raoult, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1962.

(*Laboratoires de Pétrographie et de Géologie générale de la Sorbonne* et *Bureau de Recherches géologiques et minières*.)

RADIOGÉOLOGIE. — *Observations sur la composition isotopique du potassium de certaines roches.* Note (*) de M. **René Létolle**, transmise par M. Jean Coulomb.

La réalité d'un fractionnement isotopique du potassium a été établie par des travaux expérimentaux dus à Taylor et Urey ([1]), puis à Brewer et Madorsky ([2]), qui ont obtenu un enrichissement notable en isotope 41 par échange ionique d'une solution d'un sel de potassium avec un zéolite artificiel. Plus récemment, Chemla et ses collaborateurs ([3]), Klemm ([4]) et Rylov ([5]) ont observé le fractionnement isotopique du potassium et de ses sels en solution, fondus ou à l'état de vapeurs sous l'influence de phénomènes variés. Il paraît donc intéressant de rechercher si la genèse des roches conserve des traces d'un tel fractionnement sous l'influence des conditions physico-chimiques présentes au moment de leur formation. Différents auteurs, dont Brewer déjà cité, Cook ([6]), et Kendall ([7]) ont recherché des variations naturelles du rapport $^{39}K/^{41}K$, mais ont abouti à des résultats contradictoires.

J'ai entrepris la mesure du rapport $^{39}K/^{41}K$ dans des roches variées surtout d'origine ignée, en utilisant la spectrométrie de masse par émission thermoionique ([1]). Les rapports ont été déduits de la mesure directe de la hauteur des pics sur les enregistrements obtenus en simple collection, sauf les deux derniers tirés de la collection simultanée des deux isotopes (double collection).

Compte tenu de certains effets instrumentaux propres à l'émission thermo-ionique des éléments alcalins, les résultats obtenus sont les suivants :

Désignation des échantillons.	Age.	Nombre de spectres analysés.	$\frac{^{39}K}{^{41}K}$.
Étalon de référence (sulfate de potassium du commerce)	–	500	13,85 ± 0,06
Sylvinite de Mulhouse	Oligocène	150	13,85 ± 0,07
Granite Flamanville	Carbonifère	200	13,83 ± 0,05
Rhyolite de Lusclade (Puy-de-Dôme)	Miocène	200	13,82 ± 0,04
Granite de Chambon (Puy-de-Dôme)	Carbonifère	150	13,87 ± 0,09
Trachyphonolite (Roche Tuilière, Puy-de-Dôme)	Pliocène	200	13,66 ± 0,07
Basalte d'Aydat (Puy-de-Dôme)	Quaternaire	300	13,57 ± 0,10
Ordanchite (coulée Nord du Puy-de-l'Ouire, Puy-de-Dôme)	Pliocène	150	13,68 ± 0,06
Serpentine (Malaga, Espagne)	Carbonifère?	100	13,64 ± 0,10
Granite de Bergell (Alpes valaisanes)	Miocène	–	13,84 ± 0,07
Granite de Finlande	Précambrien	–	13,85 ± 0,04

L'erreur indiquée représente l'écart type des mesures pour l'ensemble des spectres étudiés.

Si l'on élimine la possibilité d'un fractionnement isotopique lors de la préparation chimique des échantillons, la suite des opérations ayant été rigoureusement semblable pour tous, les rapports semblent se diviser en deux groupes : l'un renferme la majorité des échantillons étudiés, d'origine sialique, l'autre ne comportant que le basalte et les roches qui lui sont pétrographiquement associées.

L'uniformité apparente du groupe sialique (observée par Kendall, *loc. cit.*, qui n'a étudié que des échantillons de cette provenance) peut s'expliquer par la très grande mobilité de l'ion potassium, et la rapidité avec laquelle le cycle du potassium est bouclé entre la lithosphère et la biosphère : 30 millions d'années selon Barth ([8]). Si des amorces de séparation isotopique dues à des phénomènes physiques et chimiques variés se produisent dans des domaines particuliers de la lithosphère (en particulier lors de la cristallisation des magmas), ces différences sont pour l'instant indécelables par spectrométrie de masse; par ailleurs, la grande vitesse des remaniements (recristallisations, altérations variées) tend à les faire disparaître par homogénéisation du stock de potassium sialique.

Le basalte, supposé d'origine profonde, ne participe pas en principe au cycle rapide évoqué ci-dessus; la composition isotopique légèrement différente de son potassium pourrait refléter une distinction fondamentale d'avec les roches sialiques.

S'il semble logique, au vu des résultats, de rattacher phonolite et ordanchite au basalte, dont ils dériveraient par un processus de différenciation, gravifique ou autre, suffisamment lent pour permettre des séparations chimiques, mais insuffisamment pour qu'une séparation isotopique se produise, il n'en est pas de même pour la rhyolite dont le rapport $^{39}K/^{41}K$ est identique à celui des granites. Elle pourrait provenir d'un magma fondamentalement différent de celui ayant abouti au basalte et à ses dérivés. Cette conclusion rejoint celle à laquelle était parvenu L. Glangeaud par des voies très différentes, dans l'étude qu'il avait faite des roches du Massif du Mont-Dore ([9]).

(*) Séance du 12 mars 1962.

([1]) T. Taylor et H. Urey, *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 429.
([2]) K. Brewer et S. Madorsky, *J. Research Nat. Bur. of Standards*, 37, 1947, p. 137.
([3]) H. Arnikar et M. Chemla, *Radioisotopes in scientific research*, II, 1958, Pergamon Press, Londres, p. 421.
([4]) A. Klemm, *Z. Naturforsch.*, 9 *a*, 1954, p. 1031.
([5]) V. S. Rylov, *Zhur. Tekhnicheskoi Fis.*, 31, 1959, p. 843.
([6]) K. Cook, *Phys. Rev.*, 64, 1943, p. 978.
([7]) B. R. Kendall, *Nature*, 4 720, 1960, p. 225.
([8]) T. Barth, *Geoch. Cosmoch. Acta*, 23, 1961, p. 1.
([9]) L. Glangeaud, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 13, 1943, p. 419.

(*Laboratoire de Physique nucléaire, Orsay.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Sur les résultats des recherches de Mammifères d'âge anté-quaternaire, dans les dépôts de cavernes et de fissures de l'Hérault, en 1960 et 1961.* Note (*) de M. **Louis Thaler**, présentée par M. Jean Piveteau.

Découverte à la Colombière (Montpellier) d'une faune du Stampien supérieur. Description d'un rongeur de cette faune, *Columbomys lavocati* n. g. et n. s. (*Theridomyinæ*). Attribution du gisement de Bouzigues à l'Aquitanien supérieur. Un caractère particulier de la dentition de lait du *Prolagus* de Bouzigues. Matériaux nouveaux du gisement pliocène du Lazaret (Sète).

On sait que le remplissage de caverne du Lazaret à Sète découvert par P. Ellenberger, et tout d'abord attribué au Quaternaire ancien, a fourni d'abondants restes de Mammifères qui ont permis de synchroniser ce dépôt karstique avec les gisements stratifiés classiques du Pliocène du Roussillon ([1]). Ce résultat m'a engagé à étudier et à rechercher systématiquement, les remplissages ossifères d'âge anté-quaternaire du département de l'Hérault, travail que j'ai pu reprendre en 1960 et dont voici une brève analyse.

1. *La Colombière, à Montpellier, gisement oligocène inédit.* — On connaissait depuis longtemps, au Nord de la ville de Montpellier, dans les carrières de calcaire jurassique de la Colombière des fissures remplies d'une *terra rossa* ossifère que sa faune permettait sans aucun doute de rapporter au Quaternaire. J'ai trouvé dans les mêmes fissures un remplissage de brèche ossifère, fortement consolidée et moins vivement colorée. Cette brèche correspond peut-être à la « phosphorite » que Lacroix ([2]) signalait au « Bois de l'Hôpital » (ancien lieudit). En tous cas un premier échantillon de brèche a fourni un matériel d'étude très varié ([3]). On y trouve associés le lagomorphe *Piezodus* et les rongeurs *Rhizospalax*, *Issiodoromys* et « *Sciurus* », ce qui indique le « Stampien supérieur ». Parmi les nombreuses autres formes de rongeurs représentées (*Plesiosminthus*, *Cricetodon*, *Peridyromys*, etc.) se trouve une intéressante forme nouvelle décrite ci-dessous.

2. *Un rongeur théridomorphe nouveau* :

Theridomyinæ, *Columbomys* nov. gen. ([4]) :

Type : Columbomys lavocati nov. sp. *Diagnose*, d'après les molaires supérieures : 1° cément tout autour de la couronne; 2° sinus palatin en forme de V largement ouvert; 3° synclinal labial II beaucoup plus court que les synclinaux I et III sub-égaux. *Comparaisons* ([5]), ([6]). Aucun *Theridomyinæ* autre que *Columbomys* ne possède de cément. *Archæomys* et *Issiodoromys* chacun représentant une autre sous-famille de *Theridomyidæ*, en ont un peu (entre les lamelles dentaires pour le premier, au fond du sinus palatin pour le second), mais pas autour de la couronne. En dehors de ces trois genres le cément est inconnu chez les *Theridomorpha*. Mais comme le cément peut se détacher *post mortem* il est nécessaire d'établir des caractères

diagnostiques indépendants du premier. Les seuls *Theridomyidæ* à posséder un sinus palatin aussi largement ouvert que *Columbomys* sont les *Issiodoromys*, mais chez eux le synclinal labial II est beaucoup plus long que I et même a tendance à être plus long que III. *Phylogénie :* Les molaires supérieures de *Columbomys* ont une structure dérivant de celle des *Theridomys* primitifs (sous-genre *Isoptychus*). Mais chez tous les *Theridomyinæ* connus à ce jour se manifeste une orientation évolutive vers la compression du sinus palatin et non vers son élargissement comme chez *Columbomys*, qui représente peut-être de ce fait un rameau indépendant.

Columbomys lavocati nov. sp. [7].

Type : Fragment de maxillaire gauche UM 1626 (Collections de l'Université de Montpellier) avec M^1 incomplète, M^2 et M^3 (*fig.* 1). *Gisement du type :* fissure A, carrières de la Colombière. *Hypodigme :* le type et une M^3 supérieure gauche isolée UM 1627 (*fig.* 2, A et B), du même gisement. *Dimensions* (longueur × largeur en millimètres de la surface d'abrasion) : UM 1626 : M^1 (? × 2,90 mm), M^2 (2,45 × 2,80), M^3 (2,45 × 2,70). UM 1627 : M^3 (2,25 × 1,95). *Description :* Même diagnose que le genre. Pas de cément dans les synclinaux labiaux; cément abondant sur le côté palatin de la couronne. Hypsodontie marquée du côté palatin (mais moins que chez certains *Theridomys*). Synclinal labial IV absent sur M^3, vestigial sur M^2 et M^1, mais pas de réduction importante des dimensions de M^3 par rapport à M^2 et M^1. Bord postérieur du palais atteignant le niveau du protocône de M^3.

3. *Détermination précise de l'âge de Bouzigues.* — Connu de longue date par ses moulages endocraniens naturels de chiroptères (objets d'études paléoneurologiques par T. Edinger, puis C. Dechaseaux) le gisement de Bouzigues n'avait pas fourni de restes d'autres Mammifères et n'avait donc pu être daté avec précision. J. Viret [8] avait toutefois noté des affinités entre le plus fréquent des chiroptères de Bouzigues et *Pseudorhinolophus weithoferi* Revilliod, espèce attribuée au Sannoisien ou au début du Stampien. L'exploitation de quantités massives du remplissage ossifère [9] m'a permis de rassembler les restes jusque-là insoupçonnés de plusieurs rongeurs et d'un lagomorphe. Cette faune présente des affinités avec celles du « Burdigalien inférieur » et de l' « Aquitanien supérieur » [10]. Après étude de pièces de Laugnac (en grande partie inédites) que le Docteur J. Hürzeler m'a permis de faire au Musée d'Histoire naturelle de Bâle [11] je suis en mesure de préciser que Bouzigues est du même âge que ce classique gisement d'Aquitaine, appartenant à l' « Aquitanien supérieur » des auteurs. Les glires mis au jour à Bouzigues sont : *Peridyromys murinus* (Pomel), *Peridyromys* sp., *Dryomys* sp. 1, *Dryomys* sp. 2, « *Sciurus* » sp., *Pseudotheridomys parvulus* (Schlosser), *Cricetodon* sp. (forme de transition entre *C. gerandianus* Gervais et *C. infra lactorensis* Viret), *Prolagus* cf. *vasconiensis* Viret. Cette dernière espèce est représentée par de nombreux restes de jeunes qui permettent une étude de la dentition de lait. On observe notam-



Fig. 1. — *Columbomys lavocati* n. g., n. s., stéréophotographie du type UM 1626 (G × 5), maxillaire gauche avec M^1, M^2, M^3.

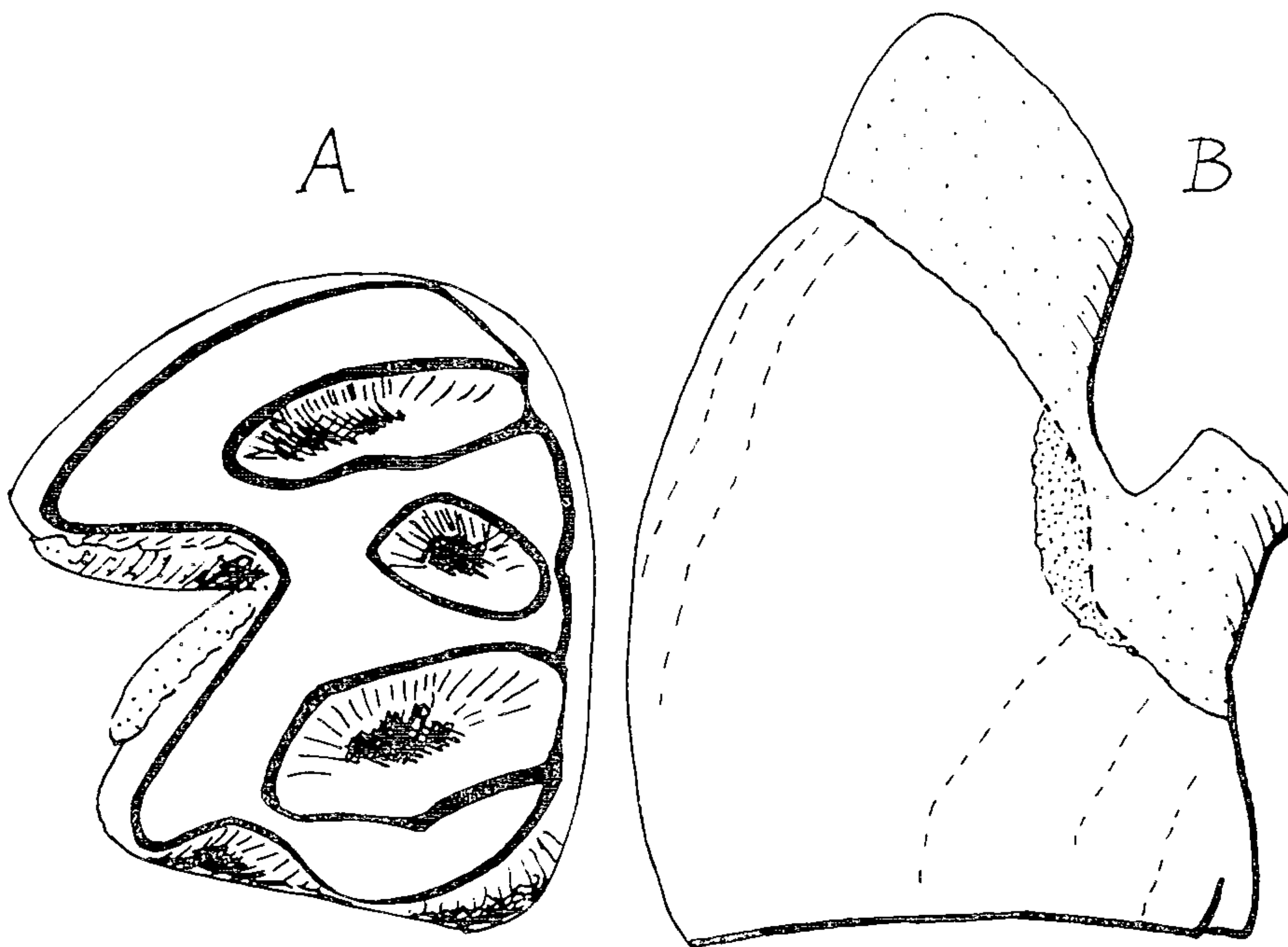


Fig. 2. — *Columbomys lavocati* n. g., n. s., M^2 sup. gauche, UM 1627 (G × 25 environ). A, table d'usure; B, face antérieure. Stade d'usure moins avancé que le type.

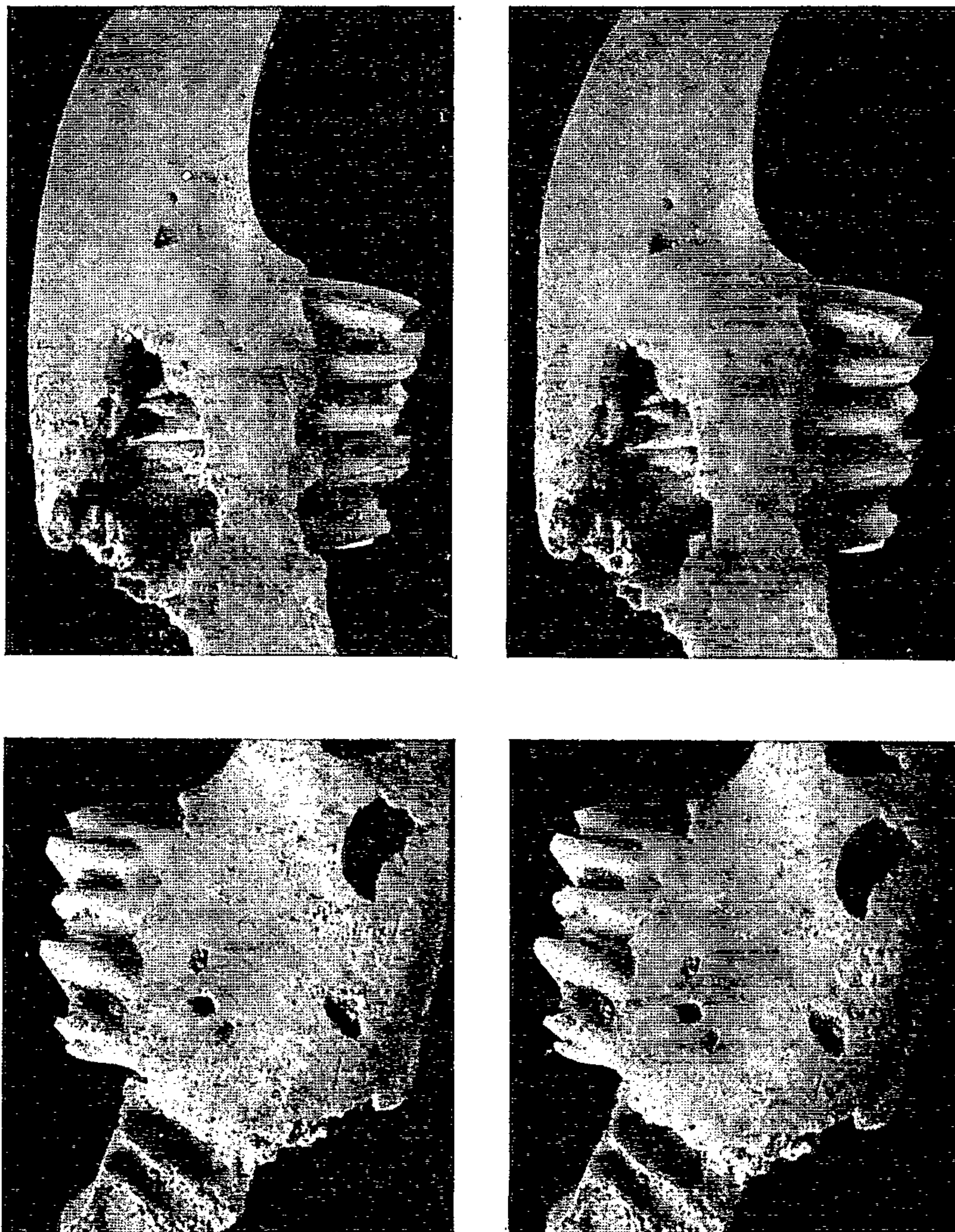


Fig. 3. — *Prolagus* cf. *vasconiensis* Viret. UM 1750 (G × 10).
Fragment de mandibule avec D[1] et D[2] gauches. A, côté labial; B, côté lingual.



Fig. 4. — « *Mimomys* » cf. *stehlini* Kormos.
Fragment de crâne en cours de dégagement (G × 5 environ).

ment que les molaires de lait inférieures possèdent un petit cuspide postérieur (*fig.* 3, A et B) absent chez les formes évoluées de *Prolagus*.

4. *Matériaux nouveaux du Lazaret, à Sète.* — Le très abondant matériel récolté dans le gisement pliocène du Lazaret a permis l'étude approfondie du « *Mimomys* » cf. *stehlini* Kormos qui doit très vraisemblablement être rattaché au genre *Cosomys* Wilson (une conséquence stratigraphique de cette détermination est l'équivalence probable de l'Astien terminal d'Europe et du « Cimmaronian » terminal d'Amérique du Nord) ([12]). Un crâne de cette forme est en cours de dégagement (*fig.* 4). Des crânes, ou portions importantes de crânes, de *Stephanomys donnezani* (Depéret) et *Ruscinomys europæus* Depéret sont également en préparation ainsi que des pièces anatomiques assez complètes d'un petit *Soricidæ* inédit.

(*) Séance du 12 mars 1962.

(1) L. THALER, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 433.

(2) *Minéralogie de la France et...*, 4, Béranger, Paris, 1910, p. 585.

(3) Préparations faites par C. Mucchielli et J. de Cools en 1961 au Laboratoire de Géologie de Montpellier.

(4) Nom du genre formé d'après le nom du gisement du type.

(5) H. G. STEHLIN et S. SCHAUB, *Abh. Schw. Pal. Ges.*, 67, 1951.

(6) R. LAVOCAT, *Sciences et Avenir*, Paris, 1951.

(7) Espèce dédiée à R. Lavocat en l'honneur de ses travaux sur les Theridomorpha.

(8) *Bull. Soc. géol. Fr.*, (5), 9, 1940, p. 95.

(9) Travail de préparation réalisé en 1960, au Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure par Mme Pelletier et en 1961 au Laboratoire de Géologie de Montpellier par C. Mucchielli qui a également participé à l'étude de la faune.

(10) L. THALER, *in* 2e *Réunion du Comité du Néogène méditerranéen*, Sabadell, Madrid, 1961 (sous presse).

(11) Étude subventionnée par le Centre National de la Recherche Scientifique et le Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique.

(12) L. THALER, *Colloque international de Paléontologie*, C. N. R. S., Paris, 1961 (sous presse).

(*Laboratoire de Géologie, Université de Montpellier.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le sucre soluble et les glucides membranaires de l'algue rouge* Bornetia secundiflora (*J. Ag.*) *Thuret.* Note (*) de M. **Marcel Quillet** et Mlle **Marie-Louise Priou**, présentée par M. Roger Heim.

Le mannoglycérate de sodium est le seul glucide à petite molécule obtenu à partir de *Bornetia secundiflora*, récolté en septembre. La membrane est complexe. Elle est constituée de nombreuses lamelles de cellulose imprégnées et séparées par un mucilage à base de galactose D et L partiellement sulfurylé. Un manchon cuticulaire de chitine acétylée engaine le tout. On n'a décelé nulle part d'acide uronique en quantité dosable.

Le *Bornetia secundiflora* (J. Ag.) Thuret est une Céramiacée que nous avons pu récolter avec une relative abondance sur les rochers assez battus de l'île du Haumet, près de Dinard, en septembre, au niveau inférieur des marées de vive-eau. Elle n'y est jamais fructifiée. L'algue filamenteuse est formée de grosses cellules de 4 à 500 μ de longueur, placées bout à bout. Ses membranes deviennent fort épaisses au moment de la mort; elles montrent alors en se gonflant leur remarquable complexité.

L'étude chimique des constituants glucidiques de cette Floridée était souhaitable, car les indications sur les sucres des Céramiacées ne sont pas encore très nombreuses; nous désirions aussi éclairer la morphologie si curieuse des membranes de cette algue dont l'étude est commencée par l'un de nous. Nous avons négligé délibérément l'amidon qui était abondant dans les sujets récoltés, mais déjà bien connu. Il résulte de nos présentes recherches : que le mannoglycérate est la seule réserve sucrée vacuolaire; que le manchon cuticulaire du *Bornetia* est formé de chitine typique; que les nombreuses lamelles, très ténues, sont faites de cellulose et que le mucilage qui les imprègne et les sépare est un polyoside à base de galactose D et L partiellement sulfurylé.

A notre connaissance, la présence de chitine chez les Rhodophycées n'a pas encore été signalée. Elle a un grand intérêt en rapprochant plus étroitement encore les algues rouges des champignons.

Les touffes de *Bornetia*, soigneusement triées, étaient passées à l'essoreuse et fixées sitôt la récolte dans l'alcool fort, bouillant. (Poids de la récolte : 1000 g, contenant 91 % d'eau.) L'exceptionnelle abondance des cendres (59 % du poids sec 110°) est en étroite relation avec le contenu glucidique acide de l'algue. 96 % des cendres sont solubles : le sodium y domine.

L'extrait sec de l'alcool de fixation et les filaments fixés, réduits en poudre fine, sont délipidés; les matières sucrées sont extraites au Kumagawa (alcool à 85°; 24 h). La liqueur distillée, reprise par le minimum d'eau, filtrée, puis additionnée d'alcool fort, donne une masse de NaCl cristallisé. Elle est traitée ensuite par la zéolithe argentique, puis par le sous-acétate de plomb selon la technique habituelle.

Après concentration, cette liqueur purifiée, additionnée d'un peu d'alcool, abandonne progressivement des cristaux : les premiers très colorés, mais peu abondants, paraissent phénoliques, ensuite se dépose du mannoglycérate typique (1,6 % du poids sec) ($[\alpha]_D + 108^o$; foisonnement à 245°). L'acide, obtenu en enlevant le sodium par une résine, cristallise en longues aiguilles fondant à 90° au bloc Maquenne (point de fusion théorique).

Ni tréhalose, ni floridoside n'accompagnent, dans la récolte de septembre, le mannoglycérate. Après passage sur résines : amberlite IRA-50 et IRA-410, suivi d'un lavage soigneux, la liqueur évaporée à sec ne donne aucun résidu organique : tout le mannoglycérate a été retenu, mais nous aurions dû recueillir ainsi les glucides neutres s'il y en avait eu.

Du point de vue de la réserve vacuolaire, le *Bornetia secundiflora* est donc à rapprocher des Céramiacées voisines, *Griffithsia flosculosa* et *Halurus equisetifolius*, qui ne renferment que du mannoglycérate [1].

Le matériel épuisé par l'alcool, mis à gonfler dans CO_3NaH (2 %), livre un mucilage visqueux incolore de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D + 35^o$. On l'acidifie par un peu de HCl, puis on le purifie en l'étalant en couche mince sur un large dialyseur de cellophane, plongé dans l'eau courante.

Par une hydrolyse acide énergique (H_2SO_4, 5 %; 120°; 2 h 30 mn), ce mucilage donne des sucres réducteurs dont une partie reste fixée dans la baryte utilisée pour éliminer H_2SO_4. L'extrait neutre, dessalé par des résines, ne contient que du galactose comme le montrent la chromatographie sur papier et la formation d'osazone, en longues lamelles, fondant à 214°. Ce galactose est un mélange de la forme droite ($[\alpha]_D + 84^o$) et gauche ($[\alpha]_D - 84^o$) car les solutions pures et concentrées ne donnent que des rotations infimes au polarimètre (+ 0,04°; 5 dm; $c = 4,2$ %) et elles deviennent nettement lévogyres, au contraire, dès qu'on fait intervenir un microorganisme qui consomme la forme droite.

La fraction restée dans le précipité barytique correspond à la partie sulfurylée du polyoside, probablement galactosique. (L'étude actuellement en cours précisera ce point.) Dans le mucilage, avant hydrolyse, on peut, en effet, faire apparaître un radical $- HSO_3$ en le faisant bouillir soit dans KOH concentré, soit dans ClH à 17 % en présence de $BaCl_2$. On y dose un radical $- HSO_3$ pour deux restes d'hexoses (trouvé, 19,4 %; calculé, 20 %). Les conditions de la saponification montrent que nous avons affaire à un ester de l'alcool primaire du sucre [en C (6)].

De nombreux épuisements sont nécessaires pour obtenir tout le mucilage (environ 50 % du poids sec initial). Cette difficulté de l'extraction et l'abondance de l'extrait indiquent que ce dernier ne forme pas seulement le ciment interlamellaire, mais qu'il imprègne profondément aussi le stroma cellulosique des lamelles. Nous ne l'avons, en fait, totalement éliminé que par une courte hydrolyse acide qui a l'avantage de solubiliser en même temps l'amidon floridéen et de nous en débarrasser.

....

Lamelles et cuticules sont ensuite privés du cytoplasme et des traces d'amidon qu'elles retiennent par une ébullition de 1 h, dans de la potasse à 5 %. Lavées, séchées, elles sont triturées à froid dans H_2SO_4 pur. Elles donnent un sirop épais qui, étendu d'eau, est complètement hydrolysé en 1 h à 120°. Après neutralisation, un passage sur une résine cathionique-forte, élimine le réducteur aminé; il ne reste que du glucose chromatographiquement pur ($[\alpha]_D$ + 52°; osazone typique). Il provient évidemment, du moins en grande partie, des lamelles. Celles-ci, quand elles sont bien nettoyées de leur imprégnation mucilagineuse se dissolvent dans la liqueur de Schweitzer et elles sont seules à le faire.

La partie du sucre retenue dans la résine acide est la glucosamine issue du manchon cuticulaire. Quand on traite brutalement cuticule et lamelles purifiées, mais impossible à séparer complètement, par KOH concentré et bouillant, on libère de l'ammoniac. Un microkjeldahl accuse 6,4 % de $-NH_2$, taux inférieur, à cause de la cellulose présente, à celui que fournirait de la chitine pure (7,3). Le sucre aminé est, comme chez les champignons, acétylé. Dans KOH concentré l'amide est saponifié et après acidification du milieu par H_2SO_4, l'acide acétique peut être entraîné par de la vapeur (obtenu, 24 %; théorie, 27,4 %). Sous l'action de ClH concentré, les membranes nous ont donné du chlorhydrate de glucosamine venu en cristaux clinorhombiques brillants. Forme cristalline et Rf chromatographique sont identiques au témoin pur.

A partir de l'hydrolysat complexe, la phénylhydrazine n'a donné que le glucoazone ce qui exclut l'hypothèse, peu acceptable, de la présence de la galactosamine. Il ne fait pas de doute que c'est la glucosamine qui est représentée ici.

Les microdosages de CO_2 à chaque étape de notre analyse, n'ont donné que des résultats pratiquement nuls : dans les polyosides de *Bornetia* les acides uroniques sont absents ou en quantité vraiment infimes.

La complexité chimique de la membrane du *Bornetia secundiflora* fait prévoir son importance et la diversité des fonctions physiologiques qui lui sont départies : La chitine forme un revêtement protecteur inerte, mécaniquement très résistant; la cellulose sous-jacente, en lamelles très ténues, semble servir de stroma capable de multiplier la surface active du mucilage galactosulfurylé qui l'imprègne, et dont les capacités d'échanges sont, elles, essentielles et puissantes.

La recherche de la chitine chez les Floridées s'impose, nous nous proposons de la poursuivre.

(*) Séance du 12 mars 1962.

(1) J. AUGIER, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 929.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique et Laboratoire de Cryptogamie du Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Fermentation alcoolique par deux Basidiomycètes* Phlebia radiata *Fr. et* Corticium ochraceofulvum *Bourd. et Galz.* Note (*) de M. **Maurice Gabriel**, présentée par M. Roger Heim.

En anaérobiose, le mycélium de ces deux Basidiomycètes croît de façon appréciable. Dans ces conditions, de l'éthanol s'accumule dans le milieu de culture où l'on trouve, en outre, les divers acides organiques sous-produits habituels de la fermentation alcoolique par les levures.

Le mycélium de différents Basidiomycètes, en particulier celui des destructeurs de bois, a la possibilité de se développer dans la profondeur d'un milieu liquide. La production d'alcool, dans ces conditions de semi-anaérobiose, a été remarquée par quelques auteurs et étudiée de façon précise à propos du *Fomes (Ungulina) annosus* et de trois espèces du genre *Merulius* par F. F. Nord [1], et du *Polyporus anceps* par D. Perlman [2]. Nous avons signalé dans une précédente Note [3], l'aptitude de deux Basidiomycètes, *Phlebia radiata* et *Corticium ochraceofulvum*, à croître en anaérobiose poussée (atmosphère d'azote à 0,3 % d'oxygène), en dégageant d'importantes quantités de CO_2. L'intensité fermentaire, mesurée à l'appareil de Warburg, et exprimée en microlitres de CO_2 rejeté par milligramme de poids sec et par heure, est de l'ordre de 100. Il reste à savoir quels sont, outre le CO_2, les produits de dégradation qui caractérisent la fermentation. Nous les avons recherchés après une croissance des myceliums en anaérobiose presque totale afin d'éviter toute transformation de ces produits par un processus respiratoire.

Le milieu de culture est celui de J. Wickerham [4] dont les vitamines et oligoéléments sont remplacés par de l'extrait de malt à la dose de 5 g/l; la teneur en glucose est de 15 g/l. Les récipients à culture sont des fioles de Roux de 1 l munies chacune de deux tubulures permettant une circulation d'azote commercial spécial (dit azote R) ne renfermant pas plus de 0,002 % d'oxygène; comme il s'agit de culture submergée l'anaérobiose est pratiquement totale. Ces flacons, réunis par quatre, contiennent chacun 400 ml de milieu et sont agités transversalement (45 c/mn). L'agitation et le courant d'azote n'interviennent que 20 h après le repiquage (à ce moment aucune pousse n'est encore appréciable à l'œil nu); pendant 15 h le courant d'azote est très rapide, puis il se poursuit durant toute la durée de la culture de façon à donner, à la sortie, un dégagement bulle à bulle constant sous 5 cm d'eau, ce qui assure une légère surpression d'azote interdisant toute rentrée d'air. La température est maintenue constamment à 25°. Le tableau I donne la croissance des myceliums et la variation du pH du milieu pour différents essais.

Parmi les produits formés, nous avons recherché les acides organiques fixes solubles dans l'eau, les acides volatils et les alcools volatils. L'isolement des acides fixes est réalisé par deux méthodes : emploi d'échangeurs d'ions

selon F. Bryant et B. T. Overell ([5]) et extraction à l'éther en continu après acidification par H_2SO_4, l'éther est ensuite traité par Na_2SO_4 qui retient les acides minéraux ayant pu être entraînés (E. J. Conway et T. G. Brady) ([6]). L'identification des acides ainsi isolés est faite par chromatographie sur papier. Les acides volatils sont obtenus par entraînement à la vapeur puis dosés et chromatographiés selon la technique de J. Guillaume et R. Osteux ([7]). Les alcools volatils sont recherchés après distillation par formation de xanthogénate et chromatographie; le dosage des xanthogénates est effectué par iodométrie.

TABLEAU I.

	Durée (semaines).	pH initial.	pH final.	Poids sec (mg).
Ph. radiata 1	4	4,7	3,7	139
» 2	5	»	4	96
» 3	6	»	4	86
» 4	6	»	3,6	160
C. ochraceofulvum	4	»	3,7	133

Nous avons ainsi caractérisé dans le milieu de culture de ces espèces, l'éthanol, l'acide succinique, l'acide acétique, et, en plus faible quantité, les acides malique, citrique et lactique. Les dosages effectués dans le cas du *Phlebia radiata* donnent, selon les essais, pour 1 l de milieu, les teneurs suivantes : éthanol 4 à 5 g; acide acétique 0,08 à 0,12 g; acides fixes extraits à l'éther 3,2 méquiv. D'après les chromatogrammes et par comparaison à des témoins, nous avons évalué approximativement à 0,1-0,12 g la teneur en acide succinique. Les acides succinique, acétique, citrique et lactique sont les acides trouvés normalement parmi les sous-produits de la fermentation alcoolique par les levures, il s'agirait donc d'une fermentation de ce type. Cependant, nous notons la présence d'acide malique, et des proportions d'acide succinique et acétique par rapport à l'alcool formé plus fortes que dans les fermentations levuriennes. J. Ribeyraud-Gayon et E. Peynaud ([8]) ont montré que la formation d'acides est plus forte au début de la fermentation, dans nos essais, la faible quantité de sucre présente (moins de 20 g/l au lieu de 100 à 150 g pour les levures) suggère que nous sommes dans cette première phase à acidification marquée. Toutefois, cette hypothèse, qu'il reste à vérifier, n'explique pas la présence d'acide malique.

(*) Séance du 12 mars 1962.
([1]) *Nature*, 157, 1946, p. 335-336.
([2]) *Amer. J. Bot.*, 37, 1950, p. 237-241.
([3]) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3628.
([4]) *Techn. Bull.*, n° 1029, 1951, U. S. Dept. Agric. Washington.
([5]) *Nature*, 167, 1951, p. 361-362.
([6]) *Biochem. J.*, 47, 1950, p. 360-369.
([7]) *Ann. Inst. Pasteur*, Lille, 8, 1956, p. 13-22.
([8]) *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 457.

(*Laboratoire de Microbiologie et Mycologie, Faculté des Sciences, Lyon.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Inhibition par l'oxygène externe de la réaction de Hill des chloroplastes en présence de ferricyanure.* Note (*) de M. **Jean-Marie Briantais**, présentée par M. Lucien Plantefol.

On sait que la photosynthèse est inhibée par les fortes tensions d'oxygène. En outre, l'émission d'oxygène de la réaction de Hill est diminuée en présence d'oxygène au niveau des chloroplastes. Cette dernière inhibition a été contestée par Tamiya et Huzisige (1) dans leur interprétation de l'inhibition de la photo-synthèse par les fortes tensions d'oxygène, interprétation que semblent infirmer les travaux de Miyachi, Izawa et Tamiya (2).

Des chloroplastes de *Zea mays* sont extraits dans du tampon phosphate 0,1 M + saccharose 0,5 M + KCl 0.01 % pH 6,9, selon une technique inspirée de celle d'Arnon (3). Ils sont conservés à l'obscurité à 0°C.

La réaction de Hill des chloroplastes en présence de $K_3Fe(CN)_6$ est suivie par la mesure de dégagement d'oxygène suivant la méthode manométrique de Warburg. Les différents lots, maintenus à l'obscurité, sont préalablement soumis à un balayage d'azote, d'air ou d'oxygène pur pendant 15 mn.

La figure 1 fait apparaître une inhibition du dégagement d'oxygène pour les lots en atmosphère d'air et d'oxygène pur par rapport à celui en atmosphère d'azote. Cette inhibition partielle touche à la fois la vitesse initiale et la quantité maximale d'oxygène dégagé.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises expliquant l'inhibition :

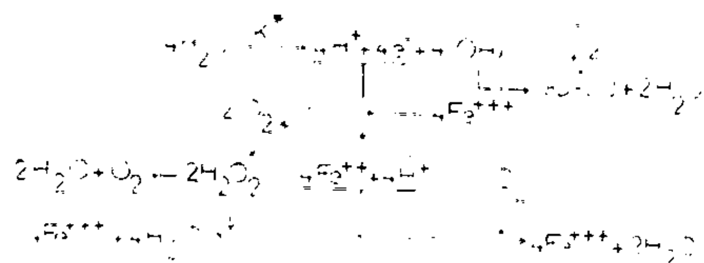
1° une réoxydation directe ou indirecte du réactif de Hill photoréduit;

2° une réaction de Mehler (4) compétitive de la réaction de Hill;

3° une inhibition au niveau de la dismutation d'un éventuel photoperoxyde (—O—O—), précurseur de l'oxygène moléculaire dégagé;

4° une inactivation progressive par photoautoxydation d'une enzyme intervenant dans le processus d'émission d'oxygène.

Ces diverses possibilités peuvent être résumées dans le schéma suivant :



L'étude cinétique des courbes de la figure 1 permet de dégager certaines conclusions.

Soit y_m la quantité maximale d'oxygène qui peut être émise, compte tenu de la quantité de ferricyanure au temps 0, y_t la quantité d'oxygène dégagée au temps t; $(y_m - y_t)$ représentera les variations de $[K_3Fe(CN)_6]$.

La transformation des courbes de la figure 1 selon $\log(y_m - y_t)$ en fonction du temps (*fig.* 2) se traduit par l'obtention d'une droite dans le cas du dégagement d'oxygène en atmosphère d'azote; cette linéarité exprime une cinétique d'ordre 1. La réaction de Hill en atmosphère d'air et d'oxygène pur ne suit pas une telle relation.

Hypothèse 1. — Il y aurait, simultanément à la réduction du ferricyanure, une réoxydation par O_2 du ferrocyanure formé. Ceci peut se traduire par l'équation cinétique $Fe^{+++} \underset{k}{\overset{k^*}{\rightleftharpoons}} Fe^{++} + O_2$ (la concentration du donateur d'électrons, H_2O, n'est pas limitante). Soit z_m la quantité de ferricyanure au temps o, $(z_m - z_t)$ celle au temps t; on a $(Fe^{++}) = 0$ au temps o et $(Fe^{++}) = z_t$ au temps t. La vitesse de réduction de Fe^{+++} dans l'équation ci-dessus sera exprimée par la relation

$$-\frac{d(z_m - z_t)}{dt} = k^*(z_m - z_t) - k(z_t),$$

$$\ln\left[(z_m - z_t) - \frac{k}{k^* + k} z_m\right] = -(k^* + k)\,t + \ln\left(z_m - \frac{k}{k^* + k} z_m\right).$$

La détermination expérimentale de k^* est faite à partir de la courbe d'émission d'oxygène en atmosphère d'azote et celle de k est obtenue à partir de la relation : $k^*(Fe^{+++}) = k(Fe^{++})$ qui s'applique aux quantités maximales d'oxygène émises (en atmosphère d'air ou d'oxygène pur selon le cas). En portant $\log[(z_m - z_t) - a]$ en fonction du temps, avec $a = [k/(k^* + k)]\, z_m$, on devrait obtenir une droite traduisant une réoxydation du ferrocyanure formé, mais ceci n'est pas obtenu expérimentalement. Donc une réoxydation du ferrocyanure formé n'explique pas, du moins entièrement, l'inhibition du dégagement d'oxygène en atmosphère d'air et d'oxygène pur. Le fait qu'une suspension de chloroplastes en atmosphère d'air ou d'oxygène pur, illuminée ou non, est incapable de réoxyder de façon appréciable le ferrocyanure vérifie cette conclusion.

Hypothèse 2. — Le déroulement possible d'une réaction de Mehler parallèlement à la réaction de Hill pourrait être envisagé, surtout pour les fortes tensions d'oxygène, O_2 entrant alors en compétition avec $K_3Fe(CN)_6$ vis-à-vis du photoproduit réducteur formé. Le fait que des chloroplastes à la lumière, en présence de ferrocyanure, n'absorbent que très peu d'oxygène, n'est pas en faveur de cette hypothèse; néanmoins il importait de vérifier s'il y avait formation d'eau oxygénée au cours de la réaction de Hill, en présence d'oxygène pur par exemple. Dans ce but, une solution de catalase est ajoutée *à l'obscurité* aux suspensions de chloroplastes + ferricyanure après différents temps d'illumination. Dans ces conditions, on n'observe pas de dégagement d'oxygène. Si l'on piège H_2O_2 selon une adaptation de la méthode de Mehler [4] on ne retrouve pas les courbes différentes qui traduiraient l'inhibition de l'émission d'oxygène à la lumière, obtenue avec le mélange chloroplastes + ferricyanure, mais une coïncidence des courbes de dégagement en azote, air et oxygène pur. Il semble

donc que la réaction de Mehler, à aucun moment, n'a lieu compétitivement à la réaction de Hill. En outre, il apparaît que c'est la catalase qui donne lieu à une réversion de l'inhibition, car le système précédent sans éthanol donne la même coïncidence des émissions d'oxygène.

Hypothèse 3. — L'inhibition de la réaction de Hill mesurée par le dégagement d'oxygène peut être due au déplacement d'un équilibre (—O—O—) ⇌ O_2 l'oxygène externe saturerait dans ce cas le (ou les) site(s) actif(s) d'une « dismutase ». La catalase ajoutée en excès à la suspension de chloroplastes + ferricyanure jouerait alors un rôle identique à

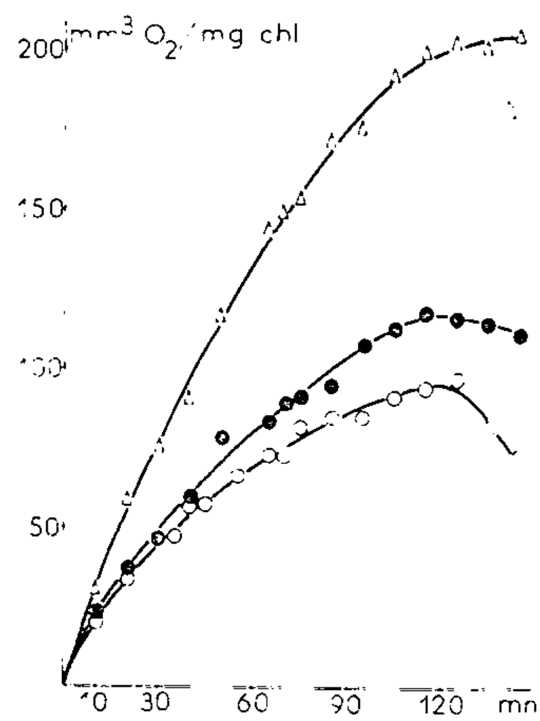


Fig. 1.

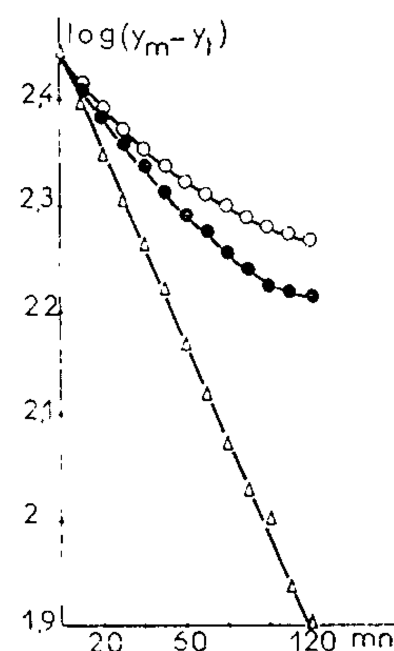


Fig. 2.

Fig. 1. — Émission d'O_2 dans l'azote (△), l'air (●) et l'oxygène pur (○) à 15°C; éclairement en lumière blanche = 8 000 lx; suspension de chloroplastes : 100 μg chlorophylle/ml; $K_3 Fe (CN)_6$: 5.10^{-3} M (volume total dans la fiole : 2 ml).

Fig. 2. — Transformation des courbes de la figure 1 selon la relation : $\log (y_m - y_t) = f(t)$; y_m et y_t sont exprimés en μl O_2/mg de chlorophylle totale.

celui de cette dismutase. Mais cette hypothèse n'explique pas le fait que l'inhibition due à l'oxygène porte également sur la quantité maximale d'oxygène émis.

Hypothèse 4. — Une inactivation progressive par photoautoxydation d'une enzyme catalysant le processus de dégagement d'oxygène peut expliquer que l'inhibition porte également sur les émissions maximales d'oxygène. Cette hypothèse est à rapprocher des différences d'activité photochimique obtenue entre des chloroplastes « brisés » dans l'air et dans l'azote par Thomas, Blaauw et Duysens (5).

(*) Séance du 12 mars 1962.

(1) H. TAMIYA et H. HUZISIGE, *Acta Phytochimica*, 15, 1949, p. 83.

(2) S. MIYACHI, S. IZAWA et H. TAMIYA, *J. Biochem.*, 42, 1955, p. 221.

(3) I. D. ARNON, *Biochim. Biophys. Acta*, 20, 1956, p. 449.

(4) A. H. MEHLER, *Arch. Biochem. and Biophys.*, 33, 1951, p. 65.

(5) J. B. THOMAS, O. H. BLAAUW et L. N. M. DUYSENS, *Biochem. Biophys. Acta*, 10, 1953, p. 230.

(*Laboratoire de Photosynthèse du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise*).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la température sur le renouvellement des différents pigments d'*Oscillatoria subbrevis *Schmidle* (*Cyanophycées*), *à la lumière.* Note (*) de M. **Jacques Garnier**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'étude du renouvellement des pigments d'*Oscillatoria subbrevis*, à la lumière, montre que ceux-ci sont formés et dégradés plus rapidement à l'optimum thermique de photosynthèse et de croissance (35°C). A température plus élevée (45°C), la chlorophylle *a* et les phycocyanines sont renouvelées plus lentement; il n'en est pas de même pour le β-catorène, toujours rapidement synthétisé.

Des suspensions identiques, de 4 ml d'Algues dans 295 ml de milieu, sont préparées à partir d'une même culture d'*Oscillatoria subbrevis* Schmidle. Elles sont préilluminées pendant 1 h à la température de culture (40°C); puis chacune d'elles est placée à l'une des températures suivantes : 20, 30, 35 ou 45°C. Tous les lots sont éclairés et agités de la même manière. Du fait de cette agitation, l'éclairement effectivement reçu par les algues varie continuellement entre 3 100 et 1 200 lx. Il en résulte un éclairement moyen qui, pour la photosynthèse, permet d'atteindre ou de dépasser le point de compensation ([1]), mais qui ne permet pas d'obtenir la saturation lumineuse à 35°C ([2]). Les lots subissent, dans ces conditions, une nouvelle préillumination de 30 mn; la phase stationnaire de photosynthèse est ainsi atteinte. Chaque suspension est alors additionnée de 5 ml de milieu renfermant 2,6 mg de $HNa^{14}CO_3$, d'une activité de 0,7 mC; elle est ensuite maintenue à la lumière pendant 1 h. Immédiatement après, les Algues sont filtrées et rapidement congelées.

Les différents pigments liposolubles sont extraits, séparés et dosés suivant la méthode décrite par Lefrançois ([3]); ils sont purifiés par chromatographie sur saccharose ou sur alumine. Les faibles quantités de phéophytine *a* sont, dans tous les cas, comptées comme chlorophylle *a*.

Pour chaque température, les Algues d'un autre lot sont broyées, à froid, dans un oscillateur sonique. Les phycocyanines sont ensuite extraites par l'eau et dosées selon Myers et Kratz ([4]); elles sont purifiées par précipitations fractionnées et par chromatographie sur phosphate de calcium [*cf* ([5])]. Une partie des phycocyanines est utilisée à la recherche de leurs acides aminés [*cf* ([2])], une autre partie à celle de la mésobilivioline. Cette dernière est obtenue et dosée selon Lemberg ([6]).

Le tableau I indique les résultats des dosages de pigments.

Les radioactivités présentées par les différents pigments et par les acides aminés des phycocyanines sont déterminées. Les valeurs obtenues sont réunies dans le tableau II.

L'examen des différentes quantités et radioactivités, retrouvées pour chaque pigment, apporte des indications sur les variations de ses vitesses de synthèse et de dégradation.

TABLEAU I.

Quantités (en milligrammes) des pigments de 1 g d'algues sèches.

t (°C)	20.	30.	35.	45.	t (°C)	20.	30.	35.	45.
β-car	3,6	4,3	3,8	3,9	Chl. *a*	8,2	11,5	8,2	7,8
Xanth	0,60	0,65	0,69	0,80	Phyc	123	138	125	126

t, température; β-car., β-carotène; Xanth., total des xanthophylles (échinénone, zéaxanthine et myxoxanthophylle); Chl. *a*, chlorophylle *a* (+ phéophytine *a*); Phyc., phycocyanines.

TABLEAU II.

Radioactivités des différents pigments.

Activités totales : nombre d'impulsions par minute, pour 1 g d'algues sèches.
Activités spécifiques : nombre d'impulsions par minute, par milligramme de pigment.

	Activités totales.				Activités spécifiques.			
t (°C)	20.	30.	35.	45.	20.	30.	35.	45.
β-car	320	1 340	1 560	1 480	88	310	410	380
Xanth	tr.	tr.	tr.	tr.	≃ 0	≃ 0	≃ 0	≃ 0
Chl. *a*	80	590	750	350	10	51	92	45
Phyc	5 400	35 200	39 800	15 000	44	255	320	120
Ac. am. phyc	3 900	30 200	30 900	11 600	–	–	–	–
Activités spécifiques de la mésobilivioline					20	37	105	29
Activités des acides aminés de 1 mg de phycocyanines					32	220	250	92

tr., traces de radioactivité; Ac. am. phyc., acides aminés des phycocyanines.

Chlorophylle a. — L'activité totale et l'activité spécifique sont plus élevées à 30 et 35 qu'à 20°C; mais l'augmentation de l'activité spécifique est, à 30°C, moins importante que celle de l'activité totale. En effet, si la quantité augmente de 20 à 30°C, elle diminue par contre de 30 à 35°C. La formation de la chlorophylle *a* est donc nettement accélérée lorsque la température s'élève de 20 à 35°C. Cependant la vitesse de sa dégradation croît aussi : moins fortement que la vitesse de synthèse entre 20 et 30°C, plus fortement au contraire entre 30 et 35°C.

A 45°C, si la quantité est pratiquement la même qu'à 35°C, l'activité totale et l'activité spécifique sont par contre nettement plus faibles. Le renouvellement de la chlorophylle *a* (réactions de genèse et de dégradation) est par conséquent plus lent à 45 qu'à 35°C.

Phycocyanines. — La quantité ne varie pas entre 35 et 45°C; elle est légèrement plus grande à 30°C. L'activité totale et l'activité spécifique, de même que l'activité retrouvée dans les acides aminés des phycocyanines, sont plus élevées à 30 et 35 qu'à 20°C; elles sont plus faibles à 45 qu'à 35°C. De plus, la mésobilivioline, qui dérive du chromophore des phycocyanines [*cf.* (7)], présente l'activité spécifique la plus forte à 35°C. On peut en déduire que, pour les phycocyanines, les groupements tétrapyrroliques d'une part, comme les chaînes protéiques d'autre part, sont

formés plus rapidement à 30 et 35°C qu'aux autres températures; mais c'est à 35°C que leurs vitesses de dégradation sont les plus grandes.

β-carotène. — L'activité totale, l'activité spécifique et la quantité ne varient pratiquement pas entre 35 et 45°C. La vitesse de renouvellement du β-carotène, qui est plus grande à 35 qu'à 20°C, n'est donc pas modifiée de manière sensible quand la température s'élève à 45°C.

Si l'élévation de la température de 20 à 30 et 35°C accélère le renouvellement de tous les pigments, il n'en est plus de même lorsque la température augmente jusqu'à 45°C. Le renouvellement de la chlorophylle *a* et celui des phycocyanines s'effectuent alors plus lentement, tandis que le β-carotène reste renouvelé à la même vitesse. C'est donc lorsque les Algues sont placées à leur optimum thermique de photosynthèse et de croissance, voisin de 35°C (1), que les pigments les plus actifs dans la photosynthèse, chlorophylle *a* et phycocyanines, sont renouvelés le plus rapidement. On peut émettre à ce propos, au moins deux hypothèses :

a. La vitesse de la dégradation de la chlorophylle *a* et des phycocyanines, comme celle de leur synthèse, semble être plus directement liée à l'activité photosynthétique qu'aux oxydations cellulaires. Si, d'une part, la vitesse de la genèse de ces pigments peut être limitée par celle de la formation de précurseurs d'origine photosynthétique, leur usure, d'autre part, pourrait être d'autant plus rapide que leur activité photochimique serait plus grande.

b. Il est également possible que les différentes enzymes responsables de la synthèse et de la dégradation de la chlorophylle *a*, et des phycocyanines, soient partiellement inactivées lorsque la température s'élève à 45°C, comme le seraient les enzymes qui interviennent au cours des réactions de la photosynthèse.

Des recherches ultérieures tenteront de mieux préciser les conditions du renouvellement de ces pigments, en fonction de la température.

(*) Séance du 12 mars 1962.

(1) A. Moyse, D. Couderc et J. Garnier, *Rev. Cyt. Biol. vég.*, 18, 1957, p. 293-304.

(2) J. Garnier, *Colloque intern. C. N. R. S.*, n° 103, *Chimie et physicochimie des principes immédiats tirés des algues*, C. N. R. S., Paris, 1961, p. 91-101.

(3) G. M. Lefrançois, *Rev. Cyt. Biol. vég.*, 22, 1960, p. 37-45.

(4) J. Myers et W. A. Kratz, *J. gen. Physiol.*, 39, 1955, p. 11-22.

(5) A. Tiselius, S. Hjertén et Ö. Levin, *Arch. Biochem. Biophys.*, 65, 1956, p. 132-155.

(6) R. Lemberg et J. W. Legge, *Hematin compounds and bile pigments*, Interscience Publishers, inc., New-York, 1949, p. 123-128 et 145-148.

(7) C. Ó heocha, *Arch. Biochem. Biophys.*, 73, 1958, p. 207-219.

(*Laboratoire de Photosynthèse du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PROTISTOLOGIE. — *L'infraciliature d'*Isotricha intestinalis *Stein, Cilié Trichostome de la panse des Ruminants.* Note de M. **Jean Grain**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Alors que les *Ophryoscolecidæ* ont fait l'objet de nombreuses études, peu d'observations précises, et en particulier sur l'infraciliature, ont été effectuées, jusqu'à ce jour, sur les *Isotrichidæ* [1], [2].

L'espèce *Isotricha intestinalis* se distingue des autres par la position latérale (par rapport à l'axe du corps) et postérieure de la bouche.

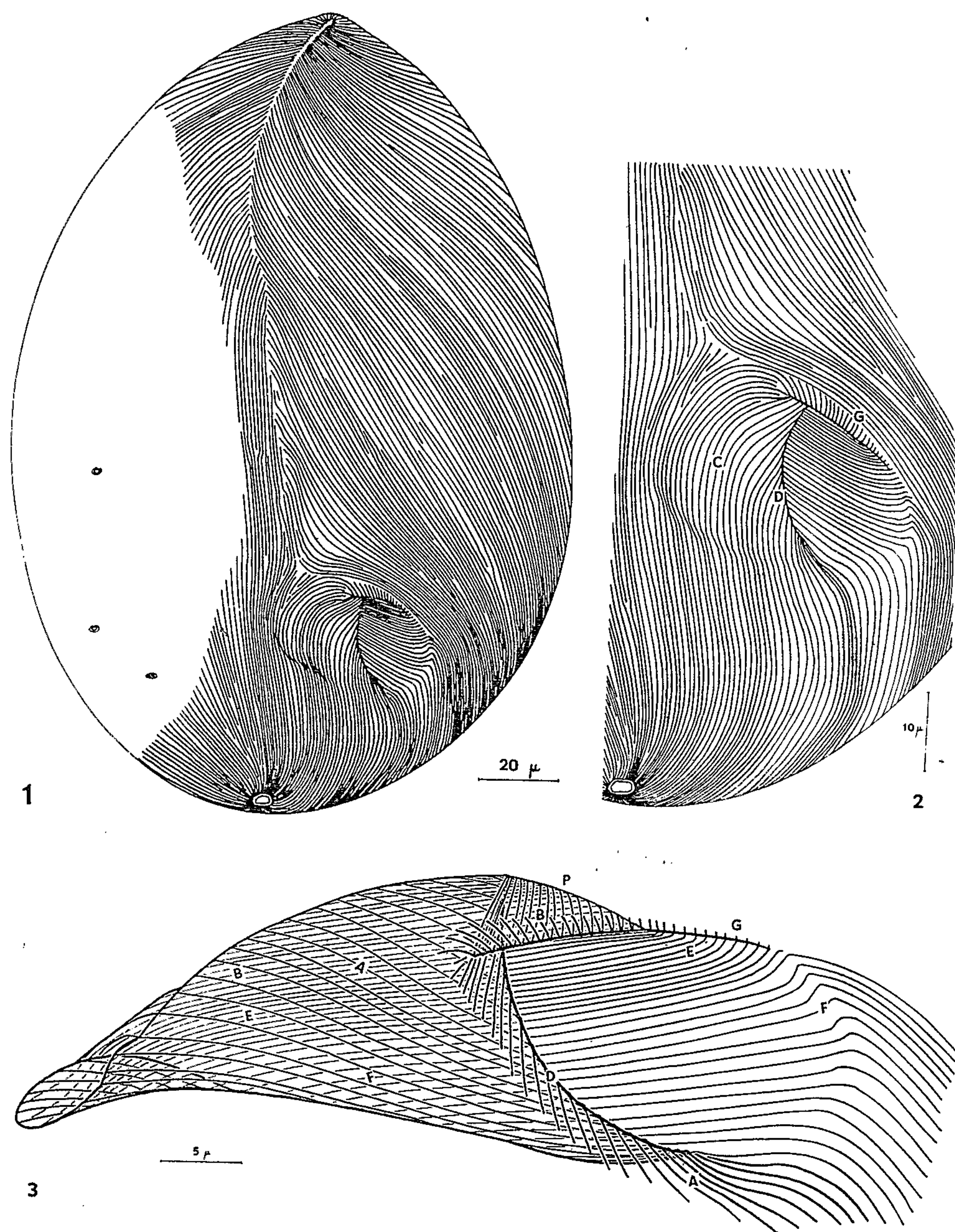
Observé sur le vivant, dans une solution physiologique à 37°, le Cilié se déplace en nageant suivant un trajet hélicoïdal, la bouche largement ouverte vers l'arrière, et proche du cytoprocte, situé à l'extrémité antapicale de la cellule et s'enfonçant dans le cytoplasme par un canal évasé d'environ 6 μ de longueur. Le corps, ovoïde, de 150-200 μ de longueur, pour 100-140 μ de largeur, est légèrement aplati dorso-ventralement, et creusé sur la face ventrale (définie par l'emplacement de la bouche) d'une légère concavité, donnant un aspect général en cuilleron. Il existe six à huit vacuoles pulsatiles, en deux ou trois rangées longitudinales. Le micronoyau est logé dans une anfractuosité du macronoyau allongé, situé au milieu du corps.

Après imprégnation à l'argent, on compte, sur la face dorsale, une centaine de cinéties longitudinales, grossièrement parallèles entre elles et rejoignant, pour la plupart, le cytoprocte, tandis que les autres interrompent leur trajet à mesure que le corps se rétrécit.

Sur la face orale, la topographie de l'infraciliature est très différente (*fig.* 1, 2 et 3). A la partie antérieure du Cilié, les cinéties droites et gauches convergent vers une ligne de suture préorale qui se poursuit vers l'arrière en s'incurvant de droite à gauche. L'extrémité la plus antérieure de cette ligne de sécance sert aussi de point de départ à une partie des stries dorsales. L'ensemble des cinéties converge vers le cytoprocte (*fig.* 2). La bouche est bordée par deux lèvres, l'une, droite (D), parallèle à l'axe du corps, et l'autre, gauche (G), oblique, recouvrant à l'avant l'extrémité antérieure de la précédente (*fig.* 2 et 3).

A partir du pôle antapical, 23 cinéties arrivent très obliquement sur la lèvre droite autour de laquelle elles s'incurvent pour pénétrer dans la cavité buccale, après s'être légèrement infléchies, ce qui correspond à la limite d'une dépression peu marquée, pouvant être considérée comme un champ buccal droit (C). Trente-deux cinéties perpendiculaires aux stries voisines et à la lèvre gauche s'incurvent autour de celle-ci en s'épaississant, puis, elles s'amincissent avant de pénétrer dans la cavité buccale. Enfin, une quinzaine de stries, venant du pôle postérieur pénètrent directement, après une légère inflexion, dans l'ouverture vestibulaire largement étalée.

La cavité buccale (*fig.* 3) a la forme d'un cornet, de 27 à 30 μ de profondeur, s'enfonçant dans le cytoplasme presque perpendiculairement à l'axe du corps, et dont la pointe tordue voisine avec le macronoyau. Les cinéties A, venues de la lèvre droite, suivent la paroi ventrale de l'invagination, obliquement par rapport à l'axe de celle-ci. Dix-huit des courtes cinéties, nées sur la lèvre gauche (cinéties B), se réfléchissent perpendiculairement à celle-ci pour passer sur la face interne du « feuillet recouvrant », puis elles buttent contre la paroi intérieure gauche (P) de l'invagination, et se recourbent pour venir tapisser la partie la plus antérieure de la paroi



dorsale de la cavité buccale. Les autres cinéties courtes (E), partant de la lèvre gauche, s'infléchissent directement pour suivre une partie de la paroi dorsale du cornet. Enfin, les cinéties F, pénétrant par la partie large de l'ouverture, se prolongent sur la portion la plus postérieure de la paroi dorsale de l'invagination buccale. A la pointe de celle-ci, les cinéties dorsales deviennent ventrales par torsion et retournement et inversement.

La topographie de l'infraciliature évoque, ainsi, celle de certaines espèces de *Colpodidæ*, en particulier de *Kalometopia perronnei*, récemment décrit par M. Bramy (3) (avec cette différence que la bouche s'ouvre, ici, vers l'arrière du Cilié, alors que chez *Kalometopia*, elle s'étale vers l'avant) et aussi de certaines formes de *Bryophrya* citées par Stout (4).

Nous reprendrons, d'ailleurs, dans une étude ultérieure générale sur la cytologie et la systématique des *Isotrichidæ*, une discussion des relations phylétiques possibles entre cette famille et d'autres Trichostomes libres et parasites.

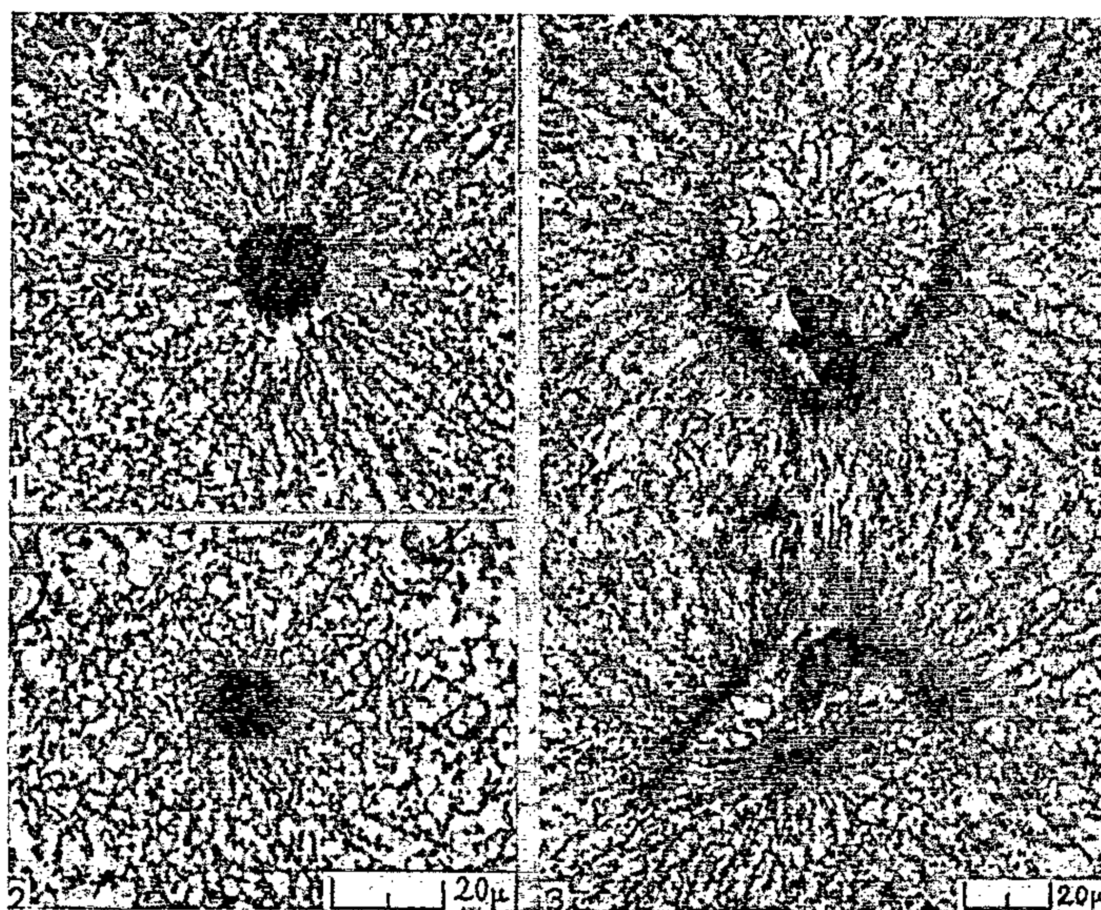
(1) T. HUKUI, *J. Sc. Hiroshima Univ. Zool.*, 7, 1940, p. 169.
(2) A. S. CAMPBELL, *Arch. für Protistenk.*, 66, 1929, p. 331.
(3) M. BRAMY, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 162.
(4) J. D. STOUT, *J. Protozool.*, 7 (1), 1960, p. 26.

(*Centre de Biologie cellulaire, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

CYTOLOGIE. — *L'analyse du mécanisme des mitoses de segmentation par l'action des amphétamines.* Note de M. **Paul Sentein**, présentée par M. Robert Courrier.

Les amphétamines provoquent des troubles discrets dans l'activité de l'appareil achromatique et font apparaître soit une densification du matériel solide, soit une accumulation de liquides autour des centres cellulaires, souvent aussi une séparation des pôles et du fuseau. Elles révèlent ainsi une perturbation des mouvements de particules solides et des courants liquidiens, phénomènes dont l'existence dans la mitose de segmentation était connue, mais dont on ne pouvait déterminer l'importance et le sens par une étude purement morphologique de coupes échelonnées tout le long du cycle mitotique normal.

Si l'action du phényluréthane nous a permis d'étudier surtout le mécanisme de la fibrillogenèse et de la multiplication des pôles ([1]), ([2]), ([3]), celle des amphétamines ([4]) nous renseigne plus particulièrement sur les déplacements de matériel solide et les courants liquides qui se produisent au cours de chacune des deux moitiés antagonistes de la mitose de segmentation (prophase-prémétaphase et ana-télophase).



1. Chez *Pleurodeles waltlii* Michah. le sulfate d'amphétamine (1-phényl-2 aminopropane) à 1/800 pendant 4 h 30 mn fait apparaître dans les œufs traités un arrêt assez rapide du clivage et des troubles de la formation des pôles (tantôt moins, tantôt plus nombreux que normalement), avec des blastomères bi- ou plurinucléés, mais surtout une *densification de la centrosphère*, particulièrement frappante (*fig.* 1), avec persistance relative (*fig.* 1) ou régression (*fig.* 2) des radiations de l'aster. Ce signe indique une continuation ou une accentuation des déplacements de matériel basophile

solide vers cette dernière, avec diminution, ralentissement ou arrêt de l'émission de particules ou de granules vers l'aster (ana-télophase) ou le fuseau (prophase-prémétaphase). En effet l'augmentation de volume de la centrosphère de la prophase à la prémétaphase, dans les œufs normaux non traités, est due au fait que les rayons de l'aster, qui sont en relation avec la plus grande partie de sa surface, sont en train de régresser et lui apportent des molécules solides en plus grande quantité que celles qui partent vers le fuseau; ce dernier n'est, en effet, relié qu'à une petite partie de la surface de la sphère. Autrement dit, le « stockage » de ces molécules autour du centre cellulaire est la véritable cause de la constitution normale d'une grosse sphère à la métaphase; au cours de la première moitié de la mitose il est quantitativement plus important que la « mobilisation » des mêmes molécules vers le fuseau. C'est l'inverse à l'ana-télophase, où la sphère se rapetisse à cause d'une mobilisation de molécules vers l'aster, plus importante que l'apport venant du fuseau.

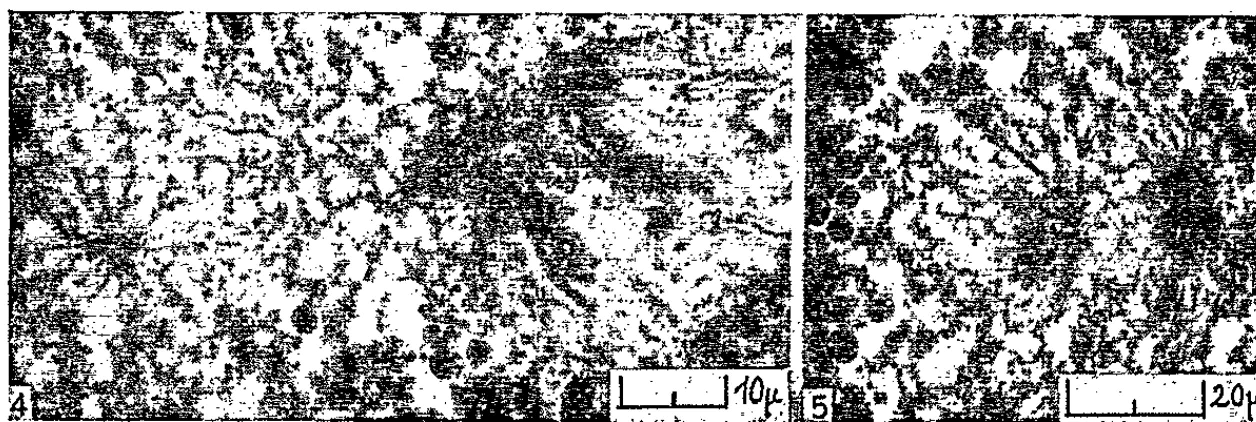
L'effet de l'amphétamine est double : il y a : 1° d'une part soit une régression plus rapide des fibres (par exemple de l'aster), soit un arrêt de la progression des fibres antagonistes (par exemple du fuseau), soit les deux à la fois (dans tous les cas le « stockage » autour du centriole est augmenté); 2° d'autre part, séparation de la centrosphère et du fuseau ou du noyau. Ces deux sortes d'effets sont deux manifestations différentes d'une même cause, l'arrêt de la formation de nouvelles fibrilles à chaque changement de polarité du centre cellulaire.

Ce trouble du « stockage » autour du centriole est peu net ou impossible à observer sous l'influence du *phényluréthane* ([1]), ([2]), ([3]) ou de la *quinoline*, parce que l'action beaucoup plus brutale de ces deux substances détruit rapidement toutes les structures fibrillaires.

2. Les œufs de *Triturus helveticus* Raz. sont plus résistants à l'action du sulfate d'amphétamine : traités par la solution à 1/800 pendant 9 h, ils montrent quelques anomalies banales et plus rarement la densification de la centrosphère. En revanche une autre anomalie apparaît, la formation d'une *zone d'hydratation autour des pôles* à l'anaphase et à la télophase, bien limitée extérieurement par une zone de densification du cytoplasme (*fig.* 3).

Nous expliquons ce phénomène, dû à une accumulation de liquides autour du centriole, par une continuation des courants liquidiens *centripètes* de l'aster (pendant la croissance centrifuge des fibres) avec arrêt des courants liquides *centrifuges* du fuseau dans la direction de l'équateur (pendant la régression centripète des fibres). Cette interprétation s'appuie d'abord sur les observations de Fol ([5]) et Chambers ([6]), faites sur l'œuf d'Echinoderme, et aussi sur le fait que cette zone d'hydratation polaire, quand elle est accentuée, correspond à l'absence de zone claire équatoriale et par conséquent à l'absence de sillon de cytodiérèse [*voir* ([9])].

Enfin le troisième signe particulier, qui s'observe aussi bien chez *Pleurodeles* que chez *Triturus*, est la *séparation des pôles et du fuseau* (*fig.* 4 et 5). On l'observe aussi dans des conditions variées d'expérience sous l'action des dérivés de la colchicine (7), du phényluréthane (2), (3) et de la quinoline. Il s'explique par le fait que les courants fusoriaux *centripètes* à la pro-prémétaphase, quand il y a interruption de la synthèse des fibres du fuseau du côté de la sphère, tendent à repousser celle-ci comme une balle placée au-dessus d'un jet d'eau. L'inhibition de la formation des fibres a pour



conséquence, en vertu d'une loi déjà établie (1), (2), (3), d'accélérer la division des pôles, d'où l'avance de cette dernière par rapport à l'évolution des chromosomes (*fig.* 5).

Seule une substance agissant lentement et progressivement sur les processus de fibrillogenèse peut donc faire apparaître cette accumulation temporaire de solides ou de liquides autour du centriole. Son action nous révèle du même coup l'existence de mouvements de particules solides toujours de sens inverse dans l'aster et le fuseau, et de courants de liquides (en sens inverse des premiers), non seulement dans l'aster à l'ana-télophase, comme l'avait vu Chambers (6), mais aussi dans le fuseau à la pro-prémétaphase. L'action de l'amphétamine confirme donc et développe les observations faites sur la mitose de segmentation normale (8) à (11).

(1) P. Sentein, *C. R. Soc. Biol.*, 1961 (sous presse).
(2) P. Sentein, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 558.
(3) P. Sentein, *Chromosoma*, 1962 (sous presse).
(4) F. d'Amato, *Caryologia*, 1, 1948, p. 49.
(5) H. Fol, *Mém. Soc. Phys. Hist. nat. Genève*, 26, 1879, p. 89.
(6) R. Chambers, *J. exp. Zool.*, 23, 1917, p. 483.
(7) P. Sentein, Rapport au *Xe Congrès international de Biologie cellulaire*, Paris, 1960; *Pathol. et Biol.*, 9, 1961, p. 445.
(8) P. Sentein, *C. R. Assoc. Anat.*, 47e Réunion, Naples, 1961.
(9) P. Sentein, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3130.
(10) P. Sentein, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 547.
(11) P. Sentein, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 709.

(*Laboratoire de Biologie, Faculté de Médecine, Montpellier.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action ambosexuelle des testicules de l'embryon hybride issu du croisement Canard musqué × Cane domestique.* Note (*) de Mme **Yvonne Lutz-Ostertag** et Mme **Danielle David**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Lorsqu'on considère l'appareil génital de l'embryon mâle issu du croisement Canard musqué (*Cairina moschata*) × Cane domestique de race Khaki Campbell (*Anas platyrhynchos*), celui-ci ne présente aucune anomalie macroscopiquement visible; mais si ces Canards hybrides, appelés souvent « mulards », présentent par la suite une activité sexuelle sensiblement normale, ils sont par contre stériles. Nous nous sommes donc proposées d'éprouver les réactions des testicules de l'embryon hybride par la technique des greffes chorio-allantoïdiennes, pratiquée sur l'embryon de Poulet de race Gâtinaise. Et. Wolff (1946) [1] avait déjà montré que des greffes cœlomiques de testicule d'embryon de Poulet permettent d'obtenir la réduction et même la disparition des canaux de Müller de l'embryon hôte femelle. C'est à un résultat analogue qu'aboutit l'un de nous en collaboration avec Ch. Nègre (1960) [2] et E. Didier (1961) [3] par des greffes chorio-allantoïdiennes de testicule de Poulet d'âge varié sur l'embryon femelle de même espèce; le testicule d'embryon de Canard de race pure, greffé sur l'embryon de Poulet femelle, donne un résultat analogue. Par contre, des greffes testiculaires d'embryon de Poulet ou de Canard n'ont aucun effet sur l'organisation d'un embryon mâle de Poulet. Ces expériences permettent donc bien de mettre en évidence l'activité des gonades mâles de l'embryon donneur.

Étant donné la structure de l'appareil génital de l'embryon hybride mâle on pouvait admettre qu'on devait obtenir un résultat analogue à ceux cités plus haut.

1. *Action du greffon testiculaire de Canard hybride sur l'embryon femelle de Poulet.* — A la suite de ces expériences, on obtient deux types de résultats : Sur 54 embryons greffés, 31 présentent des anomalies du tractus génital : dans neuf cas les canaux de Müller sont réduits; on les observe sous forme de mince filet, de nodules réunis ou non par un mince filet; au contraire dans 22 cas, le canal de Müller gauche se présente comme chez une femelle normale; le canal droit est, dans ces cas, plus ou moins long et peut remonter jusqu'au niveau de la région moyenne du mésonéphros; il a même diamètre que le canal gauche et possède quelquefois un renflement postérieur. Nous n'avons jamais observé ce phénomène sur des embryons femelles témoins de race Gâtinaise; de même des testicules de Canard de race pure ont toujours une action masculinisante sur les canaux de Müller

de l'embryon hôte femelle; on assiste même à la régression totale de ces canaux (35 cas).

Par conséquent le testicule de l'embryon hybride greffé sur un embryon de Poulet femelle peut avoir une action masculinisante faible ou réduite, mais peut aussi provoquer la non-régression du canal de Müller droit de l'embryon femelle.

2. *Action du greffon testiculaire du Canard hybride sur l'embryon mâle de Poulet.* — Sur 59 embryons greffés, 56 présentent des anomalies variées à savoir :

a. les testicules de ces 56 embryons ont macroscopiquement un aspect granuleux; leur étude histologique montre des tubes testiculaires s'ouvrant dans le cœlome (ce qui d'après les travaux de Et. Wolff et Hampe (1950) [4], correspond à une féminisation faible) et même des nodules corticaux; leur albuginée est plus épaisse que dans un testicule normal;

b. dans 36 cas, les canaux de Müller ont complètement régressé. Dans six cas, il subsiste des nodules mülleriens plus ou moins importants au niveau du cloaque; dans 11 cas, on trouve des résidus de canaux sous forme de nodules répartis sur le trajet normal du canal; dans trois cas, les canaux subsistent sur toute leur longueur avec une légère régression antéro-postérieure seulement du canal droit, mais sont de diamètre réduit. Les 25 embryons mâles témoins greffés avec des fragments de testicule d'embryon de Canard de race Pékin ou Khaki de 14 jours sont tous normaux.

Greffé sur un embryon mâle le testicule de l'embryon hybride peut donc avoir une action féminisante.

Ce qui est intéressant de retenir en premier lieu de ces expériences, c'est cette action ambosexuelle de l'activité des testicules de l'embryon hybride : elle correspond à une féminisation faible de l'hôte mâle alors qu'elle ne devrait avoir aucune action, et à une masculinisation faible de l'hôte femelle. Nous pourrions donc admettre, puisque l'embryon hybride ne présente pas d'anomalie dans son appareil génital, qu'après la différenciation sexuelle normale intervient un accident qui modifie peut-être légèrement la nature de l'hormone embryonnaire; cet accident peut intervenir plus ou moins tôt pendant la vie embryonnaire; c'est peut-être à lui qu'est due la stérilité de l'individu mâle ainsi que cette action ambosexuelle que nous avons signalée.

Conclusion. — Par greffe de testicule d'embryon hybride (Canard musqué × Cane Khaki) à des embryons de Poulet de race Gâtinaise, il est possible d'obtenir une action ambosexuelle, à savoir : la régression des canaux de Müller de l'hôte femelle, ce qui correspond à une action masculinisante, et la non-régression ou la régression partielle des mêmes canaux chez l'embryon mâle avec la formation de nodules corticaux sur le testicule, ce qui correspond à une action féminisante.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) ET. WOLFF, *Arch. Anat. micr. et Morph. exp.*, 36, 1946, p. 69-90.

(2) Y. LUTZ-OSTERTAG et CH. NEGRE, *C. R. Soc. Biol.*, 154, 1960, p. 2284-2286.

(3) Y. LUTZ-OSTERTAG et E. DIDIER, *Société de Biologie de Clermont-Ferrand*, séance du 13 décembre 1961 (sous presse).

(4) ET. WOLFF et A. HAMPE, *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 1110-1112.

(Laboratoire de Biologie animale de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.)

PHYSIOLOGIE. — *Étude de l'activité du lactose, facteur exogène de l'utilisation du calcium, en fonction de la dose administrée.* Note (*) de

M[lle] **Yvonne Dupuis**, MM. **Pierre Brun** et **Paul Louis Fournier**, présentée par M. Robert Courrier.

Des rats dont le régime ne comporte pas de lactose et qui absorbent des quantités notables de calcium, ont une calcémie et une ossification perturbées. Ces anomalies sont de plus en plus discrètes à mesure qu'augmente la proportion de lactose du régime; à partir d'une certaine dose, aucune perturbation n'apparaît. Cependant l'absorption et la rétention calciques augmentent continuellement sous l'effet de doses croissantes de lactose.

Récemment l'un de nous a montré, chez le jeune Rat, que le calcium présent dans le régime dans les conditions de quantité et d'équilibre les meilleures, est incapable d'assurer certaines fonctions calciques essentielles telles que l'immuabilité de la calcémie et l'accomplissement normal des processus de l'ossification endochondrale. L'incorporation de lactose ou de vitamine D à ce régime confère au calcium qu'il contient d'excellentes aptitudes physiologiques à l'égard de la composition du sang et du développement de l'os (1). Ce rôle de facteurs exogènes de l'utilisation du calcium peut être tenu par d'autres composés (2), (3).

Avant d'aborder l'étude du mécanisme de l'action du lactose sur l'utilisation du calcium, il convient d'élucider certaines questions. Ainsi, l'hypocalcémie consécutive à l'ingestion d'un régime de teneur normale en calcium, mais dépourvu de facteurs exogènes d'utilisation calcique, correspond-elle à une insuffisance d'absorption du calcium ou à un défaut d'utilisation tissulaire de cet élément? Il convient aussi de savoir pour quelle dose de lactose dans le régime le calcium présente l'activité optimale. Ces divers points seront précisés par l'étude des effets de diverses doses de lactose sur l'absorption et la rétention du calcium, ainsi que sur la calcémie et sur la morphologie des os longs.

Conditions expérimentales. — Dès le sevrage, 32 rats albinos provenant de l'élevage du Laboratoire, sont répartis entre quatre lots égaux. Ceux du premier lot, dit lot « témoin», ingèrent une quantité connue d'un régime dont la composition centésimale est la suivante : amidon de blé : 69,5; caséine purifiée : 18; huile d'arachide : 8; mélange salin (4) : 2,5; H_2KPO_4 : 0,5; mélange vitaminique (5) : 1; acétate d'axérophtol : 0,0002; TiO_2 : 0,5.

Le régime des autres lots ne diffère du précédent que par la substitution de 4, 12 ou 25 % de lactose à des proportions équivalentes d'amidon.

Après deux semaines d'expérience, les fèces et les urines de quatre animaux de chaque lot sont analysées, ainsi que leurs régimes. On calcule le bilan calcique quotidien. Puis les rats sont sacrifiés. On détermine leur calcémie et l'on examine leurs tibias fendus longitudinalement.

Les quatre autres animaux de chaque lot sont sacrifiés à la fin de la quatrième semaine d'expérience. Leur sang et leurs os sont soumis aux mêmes examens que précédemment.

Résultats. — Les rats témoins dont le régime de teneur normale en calcium ne renferme pas de facteurs exogènes d'utilisation de cet élément présentent tous les signes de rachitisme. Les tibias résistent peu au scalpel quand on les coupe. Leur cartilage de conjugaison est, par endroit, fortement élargi, d'où le tracé sinueux de la ligne d'ossification. La calcémie constamment abaissée, s'établit à 70 mg/l. Cependant, le bilan calcique des animaux fait apparaître une rétention calcique journalière de 18 mg.

Si le régime des animaux renferme 4 % de lactose, le fonctionnement calcique de l'animal n'est pas complètement normalisé. Les rats absorbent et retiennent sensiblement plus de calcium que ceux du lot témoin. Mais leur calcémie n'est pas entièrement préservée puisqu'elle s'établit à 90 mg/l; et leurs tibias présentent parfois des signes de rachitisme marqués par des élargissements du cartilage de conjugaison. Mais ces anomalies osseuses sont moins prononcées et moins fréquentes que celles observées chez les rats du lot témoin.

	Témoins.	Pourcentage de lactose dans les régimes		
		4.	12.	25.
Bilan individuel moyen (après deux semaines d'expérience) :				
Calcium (mg/jour) :				
Ingéré	52,8	54,6	61,8	58,8
Absorbé	19,2	23,2	30,9	39,4
Urinaire	1	1,6	1,4	3,6
Retenu	18,2	21,6	29,5	35,8
Calcémies :				
Calcium (mg/l) :				
a. après deux semaines d'expérience :				
Moyennes	72	91	100	106
Valeurs extrêmes	62 ; 80	78 ; 100	95 ; 108	98 ; 117
b. après quatre semaines d'expérience :				
Moyennes	68	90	99	102
Valeurs extrêmes	62 ; 75	85 ; 96	94 ; 108	96 ; 110
Degré de rachitisme osseux	+++	+	0	0

Pour une proportion de 12 % de lactose dans le régime le fonctionnement calcique de l'animal semble parfaitement assuré. La calcémie demeure au niveau normal de 100 mg/l. Les tibias sont durs et présentent l'aspect classique d'une bonne ossification endochondrale. L'animal absorbe et retient une forte quantité de calcium.

Au taux de 25 % dans le régime, l'absorption et la rétention sont encore notablement augmentées. Par contre, la valeur de la calcémie et les carac-

tères de l'ossification restent les mêmes que pour les animaux dont le régime comporte 12 % de lactose.

Discussion. — Que l'action du lactose soit jugée d'après les valeurs de l'absorption et de la rétention du calcium, par le niveau de la calcémie ou sur examens de la morphologie de l'os, on note une certaine graduation des effets en fonction de la proportion de lactose contenue dans le régime. Cependant si l'on tente, d'après cette graduation, de connaître quelle dose de lactose convient le mieux à l'animal on doit constater que les trois critères employés ne donnent pas la même réponse.

Deux de ces critères : la valeur de la calcémie et l'aspect de la zone d'ossification évoluent ensemble pour atteindre, lorsque le régime renferme 12 % de lactose, la limite idéale que constitue le niveau normal de la calcémie et la disposition régulière de la zone d'ossification.

Il en est tout autrement de l'effet du lactose sur l'absorption et sur la rétention calciques dont les valeurs s'accroissent, semble-t-il, automatiquement quand augmente la quantité de lactose ingéré. Ce dernier fait avait déjà était signalé [6], mais dans des conditions expérimentales qui ne permettaient pas de montrer que, en augmentant la proportion de lactose dans le régime, l'animal en arrive à absorber et à retenir beaucoup plus de calcium que ne semble en exiger la satisfaction de ses besoins calciques essentiels.

Par ailleurs, les animaux témoins dont le régime ne comporte pas de lactose, présentent des signes évidents de rachitisme osseux et sanguin bien qu'ils retiennent d'importantes quantités de calcium. De ce fait, on peut admettre que, en l'absence de lactose, la quantité de calcium absorbé ne permet pas à l'animal de régulariser sa calcémie et de s'ossifier correctement.

Ainsi le fonctionnement calcique de l'animal est fortement influencé par la proportion de lactose contenu dans le régime. Chez le jeune Rat, en croissance, ce fonctionnement semble idéal pour des proportions de lactose voisines de 12 %. Au-dessous de 12 %, des anomalies de fonctionnement sont notées. A la diminution graduée du taux de lactose du régime correspond la manifestation progressive de signes de rachitisme sanguin et osseux. Au-dessus de 12 % de lactose dans le régime, l'accroissement de la rétention est tel que se pose la question de savoir où se fixe tout ce calcium.

(*) Séance du 12 mars 1962.

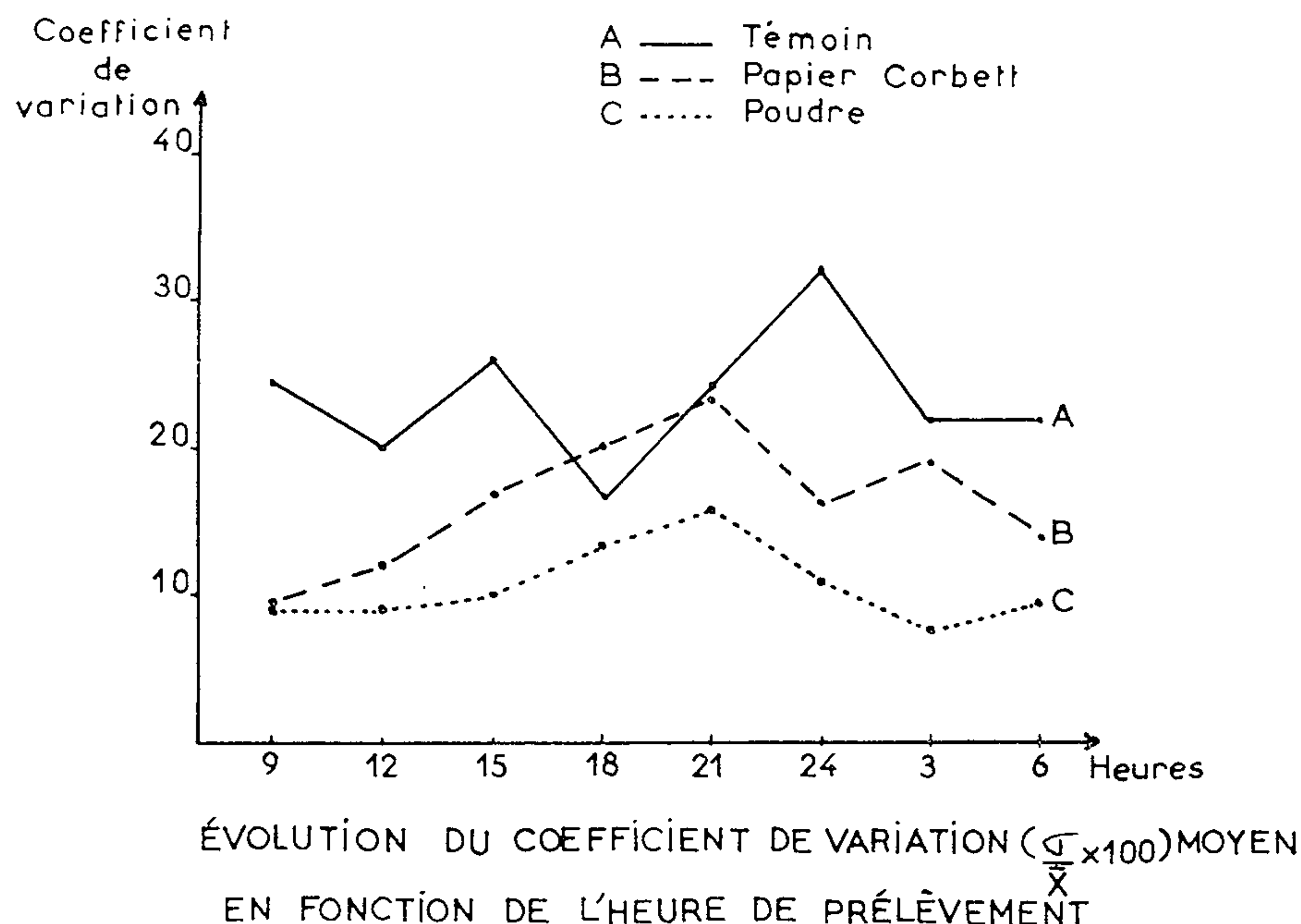
(1) Y. DUPUIS, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2587.
(2) Y. DUPUIS et P. FOURNIER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3136.
(3) Y. DUPUIS et P. FOURNIER, *C. R. Soc. Biol.*, 156, séance du 10 février 1962.
(4) R. HUBBEL, L. MENDEL et A. WAKEMAN, *J. Nutr.*, 14, 1937, p. 273.
(5) J. FISCHER, *Amer. J. Physiol.*, 188, 1957, p. 49.
(6) R. WASSERMAN et F. LENGEMANN, *J. Nutr.*, 70, 1960, p. 377.

(*Laboratoire de Recherches sur la Nutrition*, 16, *rue de l'Estrapade, Paris*, 5e.)

PHYSIOLOGIE. — *Emploi du sesquioxyde de chrome comme indicateur dans les études de bilan digestif chez le Ruminant.* Note de MM. **Jean-Louis Tisserand, Julien Coléou** et **Zelmen Zelter**, présentée par M. Clément Bressou.

Les différents modes d'administration du sesquioxyde de chrome proposés jusqu'à ce jour ne permettent pas une régularité satisfaisante du rythme d'excrétion fécale. Une nouvelle forme de présentation de ce traceur, lui assurant une densité voisine de celle du bol alimentaire est expérimentée et semble atténuer l'amplitude des variations.

Le sesquioxyde de chrome (Cr_2O_3) est un des traceurs les plus couramment utilisés pour déterminer indirectement, soit le taux d'utilisation digestive d'un principe alimentaire, soit la consommation d'herbe par l'animal au pâturage. Il possède en effet des propriétés qui justifient pleinement cet emploi, car il s'agit d'une substance insoluble et quasi-totalement restituée par l'animal dans les matières fécales (1), (2), (3).



ÉVOLUTION DU COEFFICIENT DE VARIATION ($\frac{\sigma}{\bar{X}} \times 100$) MOYEN EN FONCTION DE L'HEURE DE PRÉLÈVEMENT

Toutefois l'administration en capsules de l'oxyde pur, en une ou deux doses journalières, entraîne, même après traitement prolongé, des variations très importantes de concentrations de ce traceur dans les fèces. Or, une des qualités essentielles que doit présenter un traceur pour être utilisé dans des études de bilans digestifs est la régularité de son élimination au niveau fécal. Différents modes de présentation ont été expérimentés pour réduire l'amplitude de ces variations. Des résultats inté-

ressants ont été enregistrés, soit en fractionnant la dose de traceur pour l'administrer en plusieurs fois dans la journée ([4]), soit en l'incorporant dans du gypse ([5]) en en le fixant sur du papier ([6]). La distribution fractionnée donne des résultats satisfaisants, mais son application pratique est difficile. L'utilisation d'un support, dans les deux derniers traitements, repose sur l'idée qu'une libération progressive du marqueur au niveau des réservoirs gastriques régulariserait l'excrétion. Les variations encore appréciables du rythme d'excrétion pourraient être la conséquence d'une homogénéisation défectueuse du contenu digestif et de l'oxyde dont la densité est très élevée ($d = 5,21$) par suite de phénomènes de stratification dans la panse ([7]). Par ailleurs, le transfert du rumen au feuillet d'une fraction importante de l'indicateur a été constaté chez la Vache durant l'heure qui suit son administration en capsules de gélatine ([8]); ce phénomène constitue vraisemblablement une des causes essentielles de variation de concentration de l'oxyde de chrome au niveau fécal.

Ces constatations nous amènent à penser qu'une fixation du traceur sur un support en poudre, fournissant un produit de densité comparable à celle du contenu digestif, pourrait faciliter sa répartition dans la masse, synchroniser les transits et atténuer ainsi l'amplitude des variations en cause. Pour éprouver cette hypothèse, nous utilisons de la poudre de cellulose spéciale pour chromatographie, alliant à une très faible densité un pouvoir de dispersion élevé en milieu aqueux.

Le sesquioxyde de chrome est adsorbé (dans le rapport de 1 à 3) sur cette poudre traitée préalablement au sulfate d'aluminium. Ce mélange (C) renferme 24,5 % de sesquioxyde. Il est comparé à ce même produit en nature (A) ou fixé sur du papier (B) conformément à la technique de Corbett et coll. ([6]). Ce papier dosant 21,2 % de ce traceur est distribué après avoir été découpé en confettis de 3 mm de diamètre.

L'expérimentation est conduite, pendant 35 jours, sur huit moutons mâles castrés, trois pour les traitements B et C et deux pour le traitement A. Les animaux, placés dans des cages individuelles, consomment journellement une quantité constante (900 g de matière sèche) de foin de pré distribué en deux repas (9 h et 17 h 30 mn). Une dose individuelle de traceur correspondant à 1 g d'oxyde pur est administrée par voie buccale, en capsules de gélatine, chaque matin, avant le premier repas. Des prélèvements de fèces sont effectués selon la technique du « grab » (prélèvement manuel dans le rectum) toutes les 3 h durant des périodes de 24 h : les 11[e], 17[e], 23[e], 29[e] et 35[e] jours. Leur teneur en sesquioxyde de chrome est dosée par la méthode de Kimura et Miller ([9]).

L'examen des résultats bruts fait apparaître des différences notables entre les concentrations des matières sèches fécales en Cr_2O_3 suivant les heures et les jours de prélèvement, indépendamment du mode de présentation (*voir* tableau).

Heure de prélèvement.	Groupe A témoin		Groupe B		Groupe C	
	mg Cr_2O_3.	Indice (*) relatif.	mg Cr_2O_3.	Indice (*) relatif.	mg Cr_2O_3	Indice (*) relatif.
9	288	111	238	111	257	112
12	286	110	237	111	244	106
15	268	103	225	105	221	96
18	223	86	206	96	215	93
21	216	83	177	83	196	85
24	232	89	175	82	214	93
3	278	107	219	102	242	105
6	297	110	237	111	250	109
MOYENNE...	260	–	214	–	230	–

(*) Indice relatif : valeur en pour-cent de la concentration moyenne.

L'interprétation statistique des données individuelles enregistrées pour chacune des heures de prélèvement, confirme que le recours à un support réduit très notablement la variabilité des concentrations (*fig.* 1). La poudre de cellulose atténue, plus que le papier, l'amplitude des variations individuelles.

Ces premiers résultats constituent un argument en faveur de notre hypothèse : la finesse des particules et la faible densité due à l'emploi de la poudre de cellulose faciliteraient l'incorporation du traceur et sa répartition homogène dans le bol alimentaire, assurant ainsi une meilleure régularité et reproductibilité de l'élimination du marqueur par voie fécale. Des recherches complémentaires sont en cours.

(1) J. L. CORBETT, *Proc. of the 8th Int. Grass. Congr.*, 1960, p. 438.

(2) C. L. DAVIS, H. J. BYERS et L. E. LUBER, *J. Dairy Sc.*, 41, 1958, p. 152.

(3) P. A. PUTNAM, J. K. LOOSLI et R. G. WARNER, *J. Dairy Sc.*, 41, 1958, p. 1723.

(4) G. J. BRISSON, W. J. PIGDEN et P. E. SYLVESTRE, *Canad. J. Anim. Sc.*, 37, 1957, p. 90.

(5) W. J. PIGDEN et G. J. BRISSON, *Canad. J. Anim. Sc.*, 37, 1957, p. 185.

(6) J. L. CORBETT, J. F. D. GREENHALGH et H. P. MC DONALD, *Nature*, 182, 1958, p. 1014.

(7) R. E. NICHOLS, *Hoard's Dairyman*, 10, 1953, p. 492.

(8) C. C. BALCH, J. T. REID et J. W. STROUD, *The British J. of Nut.*, 11, 1957, p. 184.

(9) F. T. KIMURA et V. L. MILLER, *J. Agric. Food Chem.*, 5, 1957, p. 216.

PHYSIOLOGIE ACOUSTIQUE. — *Recherche du support de l'information dans le signal acoustique de défense territoriale du Rouge-gorge* (Erithacus rubecula *L.*). Note (*) de MM. **René-Guy Busnel** et **Jean-Claude Bremond**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Dans le chant de Rouge-gorge il y a construction syntaxique au niveau des motifs. Celle-ci supporte une part essentielle de l'information, bien que le motif en soi n'ait pas de valeur informative.

Dans une Note antérieure ([1]), il a été montré que l'information contenue dans le signal acoustique territorial du Rouge-gorge mâle, mature, en période de reproduction, était supportée par le chant isolé d'une séquence complète de chant, et qu'il existait une organisation syntaxique des notes qui composent les motifs, éléments de deuxième ordre.

Poursuivant cette étude, au niveau du motif avec la même technique, (en utilisant sur les oiseaux sauvages le même test d'attraction), on a obtenu les résultats suivants :

1. En bouleversant, par tirage au sort, l'ordre des motifs d'un même chant et en le recomposant au hasard, le chant artificiel garde sa valeur informative (18 expériences, toutes positives).

2. L'analyse statistique du chant ([2]) ayant montré qu'un motif appelé trille avait un aspect particulier semblant lui conférer un caractère original et que ce motif revenait assez fréquemment dans les séquences, on l'a éliminé systématiquement. Les chants expérimentés dans ces conditions (20 expériences) ont donné des résultats réactionnels identiques à ceux du chant normal servant de témoin.

3. Un motif isolé, diffusé seul, quels que soient son choix et sa structure, haute (5 à 12 kHz) ou basse (2 à 6 kHz) selon la nomenclature indiquée précédemment ([2]), ne provoque aucune réaction (15 expériences).

(On a pris soin, lors des émissions expérimentales, de respecter l'intervalle naturel de silence afin de garder la densité acoustique du chant normal.)

4. On a composé un chant artificiel par la juxtaposition de 5 fois le même motif. Deux séries d'essais de ce type ont été faites, l'une avec motifs hauts, l'autre avec motifs bas. Tous les résultats ont été négatifs (13 expériences).

5. Il a été montré ([2]) que dans le chant naturel normal, il y avait toujours alternance, d'une part entre des motifs successifs et différents situés dans une même bande de fréquences (basse ou haute), ou d'autre part, les fréquences acoustiques de deux motifs successifs.

a. On a donc construit un chant avec deux motifs différents de fréquence basse et répété trois fois, ne donnant lieu qu'à deux types d'alternances. Dix expériences ont montré que ce type de signal n'est pas entièrement négatif.

b. Deux autres chants artificiels ont été construits : l'un avec les deux motifs étudiés précédemment auxquels on a rajouté trois autres motifs bas, portant ainsi à quatre le nombre de types d'alternances; l'autre avec uniquement cinq motifs hauts choisis au hasard. Les résultats de 65 expériences donnent 70 % de réponses positives dont 50 % sont identiques à celles du signal naturel. Ils sont valables et similaires, tant pour les motifs hauts que pour les motifs bas.

c. En reprenant au hasard, certains de ces mêmes motifs hauts et bas, on a composé un signal dans lequel on a alterné motifs hauts et motifs bas, avec cinq motifs au total, représentant quatre types d'alternances. Dans 15 expériences, les résultats obtenus sont tout à fait identiques à ceux obtenus avec le chant normal.

Les résultats positifs de l'expérience n° 1 mettaient apparemment en évidence que l'ordre naturel des motifs d'un même chant n'a pas de valeur informative et ne répond pas à la définition d'une syntaxe.

Si l'information est nulle au niveau du motif en soi, quel que soit le type de notes contenues, comme l'ont montré les expériences n° 2, 3 et 4, par contre elle apparaît dès qu'on introduit la notion d'alternance des motifs; elle augmente graduellement avec leur nombre et devient maximale dès que, à l'alternance des motifs d'une même bande de fréquences (haute ou basse) s'ajoute l'alternance des bandes de fréquence (haute et basse).

Ces faits font ressortir qu'il n'y a pas de construction syntaxique supportée par les motifs en eux-mêmes, considérés comme éléments constitutifs du chant, à l'intérieur de la séquence. Par contre, il y a information et syntaxe par l'alternance, que celle-ci soit dans un sens (haut-bas) ou dans l'autre (bas-haut) comme l'ont montré les expériences n° 5 *b* et 5 *c* et celles (1) utilisant le signal inversé.

La première interprétation de l'expérience n° 1 ne paraît pas valable : en effet, parmi les combinaisons possibles du tirage au sort qui est à la base de l'expérience, il y avait une forte probabilité d'obtenir l'alternance des motifs et une faible probabilité d'obtenir des successions de motifs du type correspondant à celui des expériences du type n° 4.

Une règle de syntaxe se dégage très nettement de cet ensemble. On peut la schématiser en disant que chacun des chants de l'oiseau est composé avec un maximum de diversité. Il n'y a jamais répétition d'un motif au cours d'un chant ni même dans des chants temporellement proches. Cette diversité est introduite par l'utilisation de motifs toujours différents de ceux précédemment émis.

Cette expérimentation entreprise sur l'étude de la construction du signal sonore du Rouge-gorge et la recherche des éléments physiques qui sont le support informationnel montrent, en conclusion, qu'il n'y a de syntaxe et d'information que dans l'alternance des motifs consécutifs. La réaction est valable avec au moins quatre alternances, correspondant à cinq motifs. Le motif en lui-même est dépourvu de valeur réactogène, et ce, indépendamment des notes qui le compose.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) R.-G. Busnel et J.-C. Bremond, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 608.

(2) J.-C. Bremond, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2072.

(Laboratoire de Physiologie acoustique, I.N.R.A., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE. — *Étude quantitative des altérations chromatiques dans les neurones moteurs après section du nerf, chez la Souris.* Note (*) de M. **Michel-P. Lison**, présentée par M. Robert Courrier.

Dans les cellules d'origine du sciatique, après section du nerf, chez la Souris blanche, la quantité de matériel colorable par la gallocyanine d'Einarson augmente dans le cytoplasme et diminue dans le noyau. Ces altérations s'observent nettement dans les premiers jours qui suivent la section de l'axone.

Nous avons étudié quantitativement, chez la Souris, au moyen de déterminations histophotométriques, les variations du matériel colorable par la gallocyanine, dans les neurones moteurs de la corne antérieure de la moelle lombo-sacrée, à différents intervalles après résection du nerf sciatique.

Le nerf sciatique droit a été resséqué sur 1 cm de longueur à une distance constante du canal médullaire. Les animaux ont été sacrifiés 1, 3, 6, 9, 10, 12, 13, 15 et 18 jours après l'opération et les moelles lombo-sacrées fixées 24 h dans un mélange alcool 80 %-formol-acide acétique (85-10-5). Les coupes en série à la paraffine, de 6 μ d'épaisseur, ont été colorées par la gallocyanine d'Einarson (¹). Dans les neurones moteurs d'origine du nerf sciatique, nous avons déterminé la quantité de matériel colorable par la gallocyanine dans le cytoplasme, le noyau et le nucléole, au moyen de l'histophotomètre de Lison (²), à la longueur d'onde de 550 mμ. Pour chaque animal, 15 cellules du côté sain et 15 cellules du côté lésé ont été mesurées. Pour chaque cellule la lecture des transmissions a été faite sur 7 à 12 points distribués au hasard dans le cytoplasme, sur 5 à 8 points dans le noyau et sur 1 point dans le nucléole. Les extinctions, pour chaque cellule, ont été calculées à partir des moyennes des transmissions.

Matériel colorable par la gallocyanine. — Valeurs pour les neurones du côté opéré, en pourcentage des valeurs pour les neuronnes du côté intact du même animal.

Jours après la section de l'axone.	Cytoplasme.	Noyau.	Nucléole.
1	113,9 ± 2,4 (*)	105,7 ± 8,1	102,0 ± 2,1
3	132,4 ± 3,2	62,0 ± 5,4	101,0 ± 1,7
6	123,9 ± 3,5	62,4 ± 5,0	106,2 ± 1,5
9	136,1 ± 3,3	46,1 ± 3,4	104,8 ± 2,2
9	124,7 ± 3,2	49,2 ± 3,8	101,9 ± 1,4
10	139,9 ± 3,3	57,8 ± 5,4	101,0 ± 1,7
12	132,4 ± 3,5	81,2 ± 6,4	102,5 ± 1,9
13	150,3 ± 3,3	78,1 ± 8,2	99,4 ± 2,1
15	134,5 ± 2,5	78,4 ± 4,6	99,0 ± 2,2
18	144,7 ± 4,4	86,8 ± 7,4	100,2 ± 1,7

(*) Moyennes et écarts-types de la moyenne.

Les résultats (*voir* tableau) montrent que : 1° la concentration du matériel colorable par la gallocyanine dans le lcytoplasme augmente significativement dès les premiers jours, et se maintient ensuite pratiquement constante dans les limites de la période étudiée; l'augmentation moyenne

est de l'ordre de 35 %; 2° la concentration du matériel dans le noyau tombe brusquement dès les premiers jours, atteint à peu près la moitié de la valeur normale vers le 9e jour après l'opération et remonte progressivement ensuite; 3° la concentration du matériel dans le nucléole ne varie pas significativement.

Nous n'avons pas observé d'altérations significatives des dimensions cellulaires et nucléaires.

Les phénomènes morphologiques, dans notre matériel, ne correspondent pas au schéma classique des altérations des neurones après section de l'axone. Classiquement, se succèdent deux phases. La première, qui dure une ou deux semaines, est caractérisée principalement par une dissolution des blocs de Nissl et une diminution de la concentration et de la quantité de ribonucléines dans le cytoplasme; c'est la « chromolyse » de Marinesco, la phase « régressive » de Gersh et Bodian. Dans la suivante, phase d'« hyperchromatose » ou de « réparation », qui peut durer de 3 à 6 mois, la substance de Nissl réapparaît, plus abondante que dans les neurones normaux, et les ribonucléines sont en excès.

Nous n'avons trouvé rien qui corresponde à la première période. Le matériel cytoplasmique colorable par la gallocyanine — qui correspond morphologiquement à la substance de Nissl — augmente en quantité dès le début. Nos résultats sont en accord avec l'observation isolée de Dagnelie ([3]), qui, après section de l'hypoglosse chez la Souris, a décrit dans les neurones moteurs correspondants ce qu'il appelle une « chromolyse foncée », expression peu heureuse car il n'y a pas « chromolyse » au sens classique. L'étude de la littérature montre que la description classique se réfère presque exclusivement à des carnivores (Chat, Chien) ou des primates (Singe, Homme). Les Rongeurs n'ont été qu'insuffisamment étudiés ([4]) et même considérés impropres pour ce genre d'études ([5]), ([6]) précisément parce qu'ils ne présentent pas d'images typiques de chromolyse. Nous estimons que la description classique ne peut être généralisée.

Les descriptions classiques ne mentionnent pas de modifications de la quantité de matériel intranucléaire. La diminution d'environ 50 % que nous observons est du même ordre de grandeur que celle observée par Causey et Stratman ([7]) dans le matériel Feulgen-positif du noyau des neurones ganglionnaires sympathiques après section des fibres postganglionnaires, chez le Lapin. Dans notre matériel, la réaction de Feulgen est si faible (la chromatine y est diluée dans un noyau volumineux) que nous n'avons pu obtenir d'estimation quantitative valable.

Nous avons parlé exclusivement de « matériel colorable par la gallocyanine », car l'unanimité est loin d'être faite sur la signification des teintures par ce colorant. Certains le prétendent spécifique pour les acides nucléiques ([8]), ([9]), ([10]); dans le cytoplasme, il colorerait uniquement les ribonucléines, car la colorabilité par la gallocyanine serait annihilée par un prétraitement par la ribonucléase ([11]), ([12]). D'autres soutiennent l'opinion

contraire, en se basant principalement sur le fait que la colorabilité par la Gallocyanine ne serait influencée que partiellement ([13]), ([14]) ou pas du tout ([15]) par le prétraitement par la ribonucléase.

Des recherches sont en cours afin d'élucider la nature des composés colorables par la gallocyanine dans notre matériel.

(*) Séance du 26 février 1962.

([1]) L. EINARSON, *Amer. J. Path.*, 8, 1932, p. 295.
([2]) J. DAGNELIE, *Arch. Biol.*, 43, 1932, p. 235.
([3]) L. LISON, *Acta Anat.*, 10, 1950, p. 333.
([4]) F. D. GEIST, *Arch. Neurol. Psych.*, 29, 1933, p. 88.
([5]) P. C. BUCY, *J. Comp. Neurol.*, 45, 1928, p. 129.
([6]) W. HILD, *in* VON MÖLLENDORFF, *Handb. d. Mikr. Anat. Mensch.*, 4, 4e partie Springer, Berlin, 1959.
([7]) G. CAUSEY et C. S. STRATMANN, *J. Anat.*, 93, 1959, p. 341.
([8]) L. EINARSON, *Acta Path. Microbiol. scand.*, 28, 1951, p. 82.
([9]) J. WEBER, *Acta Anat.*, Suppl. 31, 1958.
([10]) V. ORAM, *Acta Anat.*, Suppl. 23, 1955.
([11]) E. SANDRITTER, *Z. wissensch. Mikr.*, 61, 1952, p. 30.
([12]) H. PAKKENBERG, *Acta Anat.*, 35, 1958, p. 85.
([13]) U. STENRAM, *Expl. Cell. Res.*, 4, 1953, p. 383.
([14]) J. Y. TERNER et G. CLARK, *Stain Tech.*, 35, 1960, p. 167 et 305.
([15]) A. ROMANINI, *Mikroscopie*, 8, 1953, p. 374.

(Départements de Neurologie et de Morphologie, Faculté de Médecine de Ribeirão Prêto, Brésil.)

BIOLOGIE. — *Observations et expériences sur la métamorphose et la croissance de* Capellinia exigua (*Ald. et H.*) (*Mollusque Nudibranche*). Note (*) de M. **Jean Tardy**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Le développement, la métamorphose et la croissance de *C. exigua* ont été suivis. Cette espèce se nourrit aux dépens de l'hydraire *Kirchenpaueria pinnata*. Les expériences montrent que cet hôte exerce une action spécifique provoquant la métamorphose des larves du mollusque prédateur.

Capellinia exigua (Alder et Hancock) est un très petit Éolidien appartenant à la famille des *Eubranchidae*. Il est très commun sur les côtes du Poitou dans la zone intercotidale où il vit en populations peu étendues mais denses, presque partout où se développe l'hydraire *Kirchenpaueria pinnata* (Linné) forme *echinulata* (Lamarck) dont il se nourrit, comme l'avait remarqué Hecht ([1]) et auquel il paraît strictement inféodé.

Des grattages de cet Hydraire m'ont permis de récolter de nombreux individus de toute taille, jusqu'à 10 mm, tout au long de l'année. Il ne semble pas y avoir de rythme annuel et ces Mollusques ont pondu d'avril (date de notre première récolte) à octobre (dernières observations).

1. *Développement.* — Les pontes contiennent de 15 à 90 œufs environ, le plus fréquemment il y en a 40 à 50. Ces œufs mesurent 120 μ de diamètre et dans les conditions d'élevage de l'aquarium marin du laboratoire, à 22-24°C, ils donnent naissance 9-10 jours après la ponte à des larves véligères mesurant en extension 250 à 300 μ, correspondant au type C de Thorson ([2]). La masse viscérale est chargée de vitellus, le pied est bien développé. Les yeux et les statocystes sont très visibles mais le vélum est peu étendu. Ces larves rappellent celles d'*Embletonia pallida* (Alder et Hancock) remarquablement figurées par Rasmussen ([3]).

Dans les cristallisoirs d'observation, pendant les trois premiers jours suivant l'éclosion, les véligères nagent d'abord près de la surface, puis elles évoluent près du fond du récipient. Si elles ne trouvent pas un support adéquat, elles meurent après avoir épuisé leurs réserves. Si elles trouvent *Kirchenpaueria pinnata* forme *echinulata*, la métamorphose se produit : la véligère se fixe sur l'hydrocaule par la partie postérieure de son pied grâce à une sécrétion muqueuse très visqueuse et elle reste immobile pendant 24 h à 22-24°. Ce temps écoulé, l'animal reprend sa mobilité en rampant. son vélum ayant disparu. Grâce à des contorsions, il se libère de la coquille et l'opercule se détache.

Cette nouvelle larve mesure suivant son état d'extension de 250 à 400 μ. Elle ne porte aucun appendice et ressemble à une *Limapontia* d'où le nom proposé de « Limapontioïde » pour désigner ce stade de transition caractéristique.

La Limapontioïde se nourrit de l'hydraire et acquiert très rapidement rhinophores, palpes et papilles selon l'ordre indiqué dans le tableau suivant établi d'après les observations journalières effectuées sur une vingtaine d'individus en élevage.

Stades.	Taille en pleine extension (mm).	Appendices apparaissants.
O	0,3—0,4	O
I	0,4—0,5	I_1 *rh*
II *a*	0,6—0,7	III_1
II *b*	0,8—0,9	*p*
III	1,0—1,1	I_2 IV_{1G}
IV *a*	1,2—1,3	II_{1D}
IV *b*	1,4—1,5	IV_{1D}
IV *c*	1,6—1,7	I_3 II_{1G} III_2
V	1,8—1,9	V_{1G}

rh, hinophores; *p*, palpes.
I, 1re paire de papilles du 1er groupe;
I_2 2e » » » :
I_3 3e » » » ;
II_{1D}, 1re papille droite, 2e groupe;
II_{1G}, » gauche 2e » ;
III_1, 1re paire papilles, 3e » : etc.

Il est à noter que les groupes de papilles III et IV apparaissent avant le groupe II et que, si la durée de la fixation est très rigoureuse et de 24 h à 22-24°, la vitesse de croissance varie ensuite du simple au quadruple d'un individu à l'autre dans les mêmes conditions d'élevage. La taille maximale semble pouvoir être atteinte en 1 mois et demi à deux mois, la maturité sexuelle pouvant intervenir bien avant.

2. *Déterminisme de la métamorphose.* — De nombreuses expériences sur les conditions et le déterminisme de la métamorphose ont été réalisées. Elles conduisent aux conclusions suivantes :

1° Des véligères venant d'éclore ne se fixent pas d'emblée sur l'Hiydraire mais elles se fixent presque toutes après 3 jours de vie nageuse.

2° Un simple contact avec les polypes est sans effet, ainsi que le contact avec le squelette de l'hydraire débarrassé de toute partie vivante :

3° Au contraire, le contact avec une branche d'Hydraire vivant dont on a supprimé les hydranthes par section permet la métamorphose.

4° Il faut un minimum d'une heure de fixation à une véligère pour que, détachée artificiellement de l'Hydraire, la métamorphose puisse se produire.

5° Un broyat d'Hydraires filtré et dilué dans l'eau de mer provoque la régression plus ou moins totale du vélum, quel que soit l'âge de la véligère, mais ne permet pas la métamorphose complète.

6° Polypes, hydrocaules, hydrorhyzes broyés ont tous cette propriété métamorphosante.

7° Le broyat perd ses propriétés par ébullition, ou lorsqu'on fait un broyat alcoolique.

8° Le broyat est sans action sur les véligères de *Spurilla neapolitana* et de *Berghia modesta*.

9° D'autres Hydraires, par exemple *Aglaophenia pluma* (Linné) forme *typica* Bedot, *Coryne muscoides* (Linné), *Clytia johnstoni* (Alder) sont sans action métamorphosante, de même que des Anémones de mer ou leur broyat.

Il semble donc que *Kirchenpaueria pinnata echinulata* ait une action hautement spécifique sur les larves nageuses de *Capellinia exigua* et que une ou des substances organiques, thermolabiles et détruites par l'alcool soient responsables de la métamorphose de cette espèce au contact de son hôte.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) E. Hecht, *Mém. Soc. Zool. France*, 8, 1896, p. 539-711.

(2) G. Thorson, *Medd. fra Komm. for Danmarks Fisk. Havundersøgelser*, Ser. : Plankton, 4, 1946, p. 1-523.

(3) E. Rasmussen, *Vidensk. Med. Ka. Dansk. naturh. Foren.*, 107, 1944, p. 207-233.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Toxicité pour la Souris de quelques cyclanones*

Note (*) de M. **Fernand Caujolle**, Mme **Denise Caujolle** et M. **Jean-Louis Foulquier** (1), présentée par M. René Fabre.

Des souris Swiss, de 20 à 22 g, recevaient par voie intrapéritonéale des solutions de cyclanones en C_5, C_6, C_7 et C_8, dans de l'huile d'olive neutralisée. Les 620 animaux traités ont été maintenus en observation pendant 30 jours; aucune différence n'est apparue entre les mâles et les femelles dans les caratéristiques de l'agressivité toxique, qui sont réunies dans le tableau ci-dessous :

	Cyclopentanone		Cyclohexanone		Cycloheptanone		Cyclooctanone	
Moyennes.	en g/kg.	en mM/kg.	en g/kg.	en mM/kg.	en g/kg.	en mM/kg.	en g/kg.	en mM/kg.
Dose maximale jamais mortelle en 24 h......	1,25	14,8	1,20	12,2	0,45	4,0	0,35	2,8
DL_{50} en 24 h...........	1,95	23,2	1,35	13,8	0,75	6,7	0,74	5,8
Dose minimale toujours mortelle en 24 h......	2,50	29,6	1,60	16,3	1,10	9,8	1,10	8,7
Dose infraléthale.......	1,00	11,9	0,60	6,1	0,45	4,0	0,30	2,4
Dose minimale toujours mortelle.............	2,00	23,8	1,60	16,3	1,10	9,8	1,10	8,7
Temps de crise.........	6 jours		4 jours		6 heures		6 heures	
Indice d'agressivité.....	1,53	18,2	1,23	12,5	0,75	6,7	0,74	5,8

Ces données confirment la valeur de la M DL déjà indiquée (2) pour la Souris (1,3 à 1,5 g/kg), ainsi que la faible toxicité de la cyclopentanone, antérieurement signalée pour le Chien (3).

Aux doses faibles, inférieures à l'infraléthale, les souris immédiatement après l'injection présentent un certain état d'agitation et d'agressivité, puis survient une phase de torpeur sans narcose. Les mouvements respiratoires, d'abord accélérés, se ralentissent ensuite notablement et deviennent arythmiques.

Aux doses voisines de la maximale jamais mortelle en 24 h, seule la cyclohexanone détermine une véritable narcose, d'assez longue durée (6 à 24 h).

Aux fortes doses, les cyclanones en C_5 et C_6 déterminent une prostration et une adynamie considérables, qui font place peu à peu à un coma calme, aboutissant lui-même à une agonie silencieuse et prolongée; les fortes doses de cyclanones en C_7 et C_8 provoquent d'emblée un état d'agitation, violent mais bref, suivi d'un coma avec résolution musculaire complète, préface d'une mort rapide. Pour tous les corps étudiés, aux fortes doses, s'observe une bradypnée marquée, avec arythmie.

Des chutes de la température centrale, accusées et précoces, accompagnent ces symptômes. La durée des abaissements thermiques est en moyenne de 5 à 6 h et peut dépasser 10 h; le tableau ci-dessous situe la valeur des abaissements thermiques observés (température ambiante de 22°) :

Cyclanone en	Chutes thermiques observées à 50 % de la dose infraléthale		à la dose infraléthale		à la dose maximale jamais mortelle en 24 h	
	moyenne.	maximale.	moyenne.	maximale.	moyenne.	maximale.
C_5	1°,8	3°,1	3°,2	4°,6	4°,4	5°,6
C_6	2°,7	3°,5	4°,9	5°,5	9°,3	10°,1
C_7	2°,1	3°,3	5°,0	6°,8	5°,0	6°,8
C_8	0°	0°,4	3°,0	3°,7	3°,0	3°,7

A l'acmé de ces hypothermies, les souris sont en résolution musculaire quasi totale ; elles reviennent très progressivement à leur température normale en récupérant leur motricité.

Nous avons recherché si la réponse hypothermique aux cyclanones se produisait avec le Rat. A dose non toxique, on observe sur des rats blancs de 200 ± 20 g, des chutes moyennes de la température centrale de 3°,5 avec le cyclopentanone, de 6°,5 avec le cyclohexanone, de 7°,0 avec le cycloheptanone et de 8,°0 avec le cyclooctanone; pendant la phase hypothermique, le métabolisme basal du rat est abaissé de 25 à 45 %, l'abaissement maximal du métabolisme précédant de 15 à 30 mn l'abaissement thermique central maximal.

(*) Séance du 12 mars 1962.

(1) Avec la collaboration de Mlle Georgette Gorsse, aide technique du C. N. R. S.

(2) JACOBY, *Arch. exp. Path. Pharm.*, 50, 1903, p. 199.

(3) CAUJOLLE, ROUX et THOMAS, *Bull. Soc. Pharm. Montpellier*, 14, 1954, p. 330; CAUJOLLE, COUTURIER, ROUX et GASC, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 633.

(*Centre de Recherches sur les Toxicités de Toulouse, C. N. R. S.*)

VIROLOGIE. — *Titrage de l'acide ribonucléique infectieux du virus de l'encéphalomyocardite de la Souris sur cellules d'ascite Krebs II* in vitro. Note (*) de MM. **Luc Montagnier** et **F. Kingsley Sanders**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

En traitant des cellules d'ascite Krebs II par un choc hypotonique avant leur mise en contact en milieu hypertonique avec l'acide ribonucléique infectieux du virus EMC, on accroît considérablement le nombre des centres infectieux titrés par la méthode des plaques.

Le virus de l'encéphalomyocardite (EMC) de la Souris donne des titres élevés en unités formatrices de plaques (u. p.) sur les cellules d'ascite Krebs II suspendues en survie dans une couche mince de gélose ([1]). En revanche, l'acide ribonucléique (ARN) infectieux extrait par la méthode au phénol des cellules infectées par le virus ([2]) ou du virus lui-même ([3]), donne, dans les mêmes conditions de titrage, un nombre de plaques très faible et non proportionnel à la dilution du matériel infectieux.

Une méthode de titrage *in vivo* basée sur l'inoculation à la souris de cellules préalablement infectées avec l'ARN a été précédemment décrite ([2]). Mais elle nécessite un grand nombre d'animaux et une durée de lecture de 7 jours. C'est pourquoi la recherche d'une méthode de titrage *in vitro* a été reprise.

Il a été montré que, sur les cultures de cellules en couche unique étalées sur verre, le pouvoir infectieux d'un ARN viral est fortement accru si l'infection est effectuée en milieu hypertonique salin ([4]), ([5]). Nos cellules n'adhérant que faiblement au verre et ne se multipliant pas *in vitro* dans les milieux usuels, le contact avec l'ARN ne peut être effectué que sur une suspension cellulaire ou sur un culot de cellules centrifugées. Dans les deux cas, le choc hypertonique salin s'est révélé toxique.

Notre méthode, voisine dans son principe de celle utilisée par Colter ([6]), consiste à infecter un nombre déterminé de cellules en suspension soumises à un choc osmotique approprié non toxique, puis à les titrer comme centres infectieux en les mélangeant à 15 fois plus de cellules non traitées, ces dernières servant d'indicatrices des plaques. L'addition de gélose et l'incubation sont effectuées comme déjà décrit ([1]). Les plaques sont lues à 48 h.

Nos principaux résultats sont les suivants :

1° Le contact des cellules avec l'ARN en milieu rendu hypertonique par du saccharose est le moins toxique, et accroît 10 à 100 fois le nombre des centres infectieux. Le rendement est maximal quand la suspension cellulaire est mélangée à un égal volume de solution d'ARN en tampon phosphate 0,2 M, pH 6,7, contenant 1,3 M de saccharose, à la température ambiante.

2° Si les cellules, *avant* leur contact avec l'ARN en milieu hypertonique, sont soumises à un choc *hypotonique* ménagé, le rendement en centres infectieux est encore accru de dix fois. Les conditions de ce choc sont les suivantes : les cellules, lavées deux fois en tampon phosphate de Dulbecco (PBS) et resuspendues en PBS sans calcium ni magnésium à la concentration de 10^8 par millilitre, sont centrifugées à 1 400 t/mn à la température de 10-15°C; un volume de tampon phosphate 0,001 M, pH 6,9, égal à celui du culot cellulaire est alors ajouté, et les cellules sont doucement remises en suspension. Un tel choc, effectué à la température ambiante, produit un gonflement considérable des cellules, mais sans cytolyse. La suspension cellulaire, devenue très visqueuse, est utilisable dans les 10 mn qui suivent le choc.

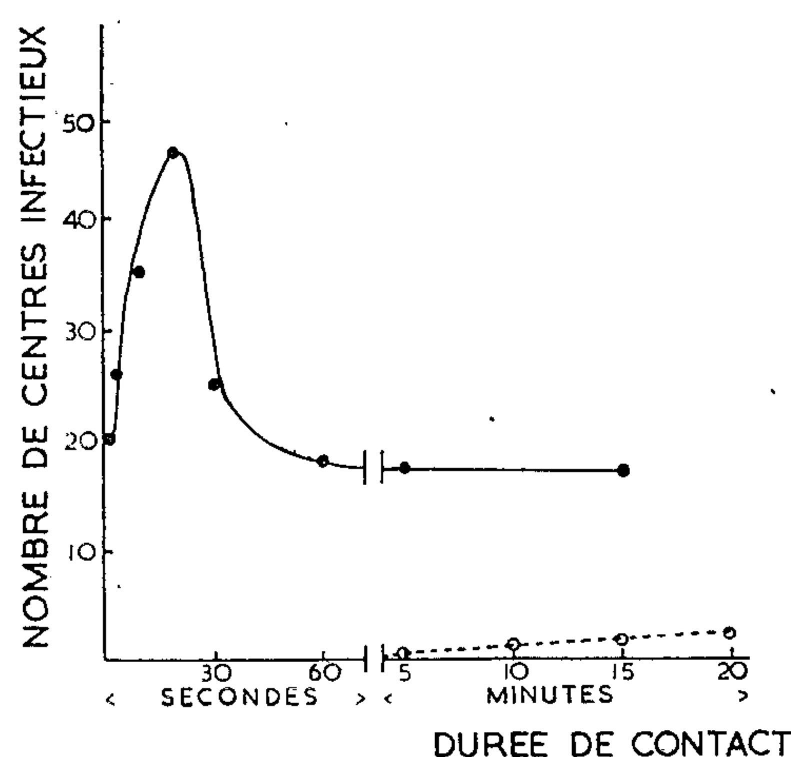


Fig. 1.

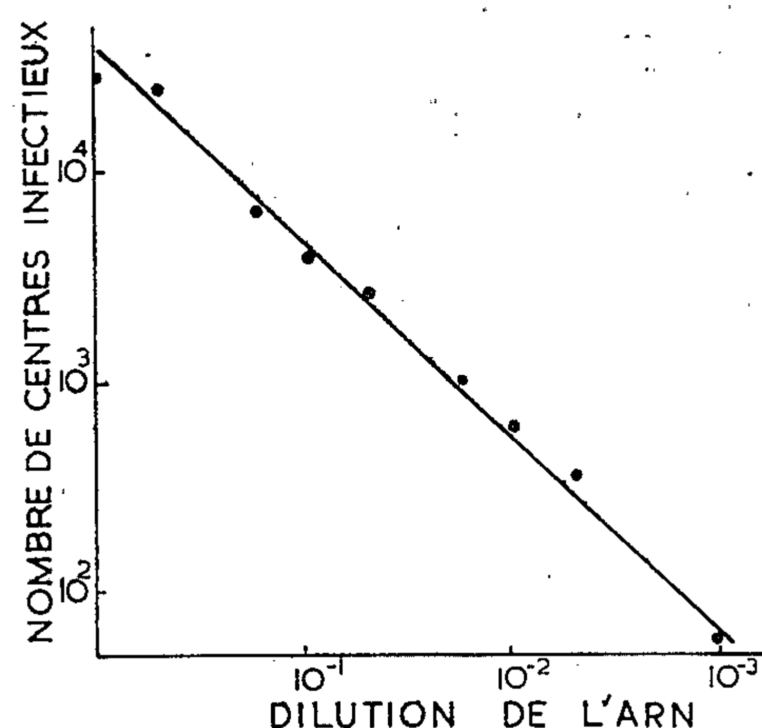


Fig. 2.

Fig. 1. — Relation entre la durée du contact cellules-ARN et le nombre des centres infectieux.
ARN extrait de 10 ml de surnageant de cellules infectées, dilué 100 fois en tampon phosphate 0,2 M, sucrose 1,3 M.
Ligne en trait plein : cellules ayant subi le choc hypotonique (10^8 par millilitre).
Ligne en pointillé : cellules non soumises au choc hypotonique, diluées en PBS à 10^8 par millilitre.
Température : 20°C.

Fig. 2. — Relation entre le nombre des centres infectieux et la dilution de l'ARN (échelles logarithmiques).
ARN préparé à partir de 10 ml de surnageant de cellules infectées.

3° Pour une préparation donnée d'ARN, le nombre des centres infectieux est proportionnel à la concentration des cellules mises en contact. Même à la plus forte concentration cellulaire (10^8 par millilitre) utilisée après le choc hypotonique, l'infectivité de la préparation ne paraît pas épuisée.

A concentrations égales, le meilleur rendement est obtenu à partir des plus petits volumes en présence. Pratiquement, nous mélangeons 0,1 ml d'ARN en saccharose à 0,1 ml de suspension cellulaire en milieu hypotonique.

4° Si les cellules ont subi le choc hypotonique, l'infectivité titrable est prise dans les premières secondes de contact avec l'ARN, et devient ensuite résistante à la ribonucléase ajoutée au milieu. Si la durée de contact est prolongée, le nombre des centres infectieux diminue, puis se maintient à un plateau stable durant au moins 15 mn (*fig.* 1). Si le choc hypotonique est omis, l'infectivité est prise beaucoup plus graduellement par les cellules, atteignant un plateau seulement après 20 mn de contact avec l'ARN (*fig.* 1). Cette différence suggère que le mécanisme de pénétration et de fixation de l'ARN est modifié par le choc hypotonique.

5° Après les deux chocs successifs, la mortalité cellulaire, déterminée par le comptage des cellules colorées par la nigrosine, ne dépasse pas 5 %, si la suspension cellulaire est diluée quatre fois dans un milieu physiologique à base de solution de Earle, de sérum de veau (20 %) et de milieu Eagle concentré (5 %).

6° Le nombre des centres infectieux suit rigoureusement la dilution de l'ARN (*fig.* 2).

7° *Rendement de la méthode.* — Une suspension de virus titrant 10^9 u. p. donne, après extraction par le phénol, un ARN titrant 10^5 u. p. Des recherches en cours indiquent que nous pouvons encore accroître de cinq fois le titre précédent par inoculation à la souris des cellules traitées, qui se trouvent alors dans des conditions de multiplication active.

(*) Séance du 12 mars 1962.

(1) F. K. SANDERS, J. HUPPERT et J. M. HOSKINS, *Sympos. Soc. Exp. Biol.*, n° 12, 1958, p. 123.

(2) J. HUPPERT et F. K. SANDERS, *Nature*, 182, 1958, p. 515.

(3) F. K. SANDERS et L. MONTAGNIER (sous presse).

(4) G. KOCH, S. KOENIG et H. E. ALEXANDER, *Virology*, 10, 1960, p. 329.

(5) J. J. HOLLAND, W. H. HOYER, L. C. MC'LAREN et J. T. SYVERTON, *J. Exptl. Med.*, 112, 1960, p. 821.

(6) K. A. O. ELLEM et J. S. COLTER, *Virology*, 11, 1960, p. 434.

VIROLOGIE. — *Résistance antitumorale spécifique tardive chez le Hamster immunisé peu après la naissance avec le virus du polyome.* Note (*) de MM. **Pascu Atanasiu**, **Gérard Orth** et **Pantelis Dragonas**, présentée par M. Pierre Lépine.

Le virus du polyome induit des modifications stables et transmissibles des propriétés cellulaires sur la lignée des cellules étudiées dans ce travail. Ce phénomène, déjà reconnu en ce qui concerne la malignité, paraît jouer aussi en faveur d'une modification antigénique acquise lors de la transformation maligne; il serait à l'origine du processus immunitaire spécifique révélé par le rejet des cellules tumorales chez des animaux préalablement immunisés à l'aide du virus du polyome.

Le virus du polyome induit des tumeurs chez le Hamster et celles-ci peuvent être transplantées en série de hamster adulte à hamster adulte. Un premier essai, purement qualitatif, d'éprouver par une greffe homologue le hamster adulte immunisé avec le virus du polyome, a donné des résultats négatifs ([1]). Par contre, lorsque les greffes sont effectuées dans des conditions quantitatives précises, un prétraitement des souris ou des hamsters avec le virus du polyome à faible dose diffère ou empêche le développement de ces tumeurs isologues ou homologues ([2]), ([3]).

Dans nos expériences nous avons étudié la résistance de hamsters inoculés peu de temps après la naissance avec une dose unique variable de virus du polyome. Les cellules tumorales utilisées sont une souche de cellules malignes dérivant d'un fibrosarcome sous-cutané originellement induit au laboratoire chez le Hamster par le virus du polyome, et entretenue en culture de tissus depuis plus de deux ans (cellules Po HA).

Afin de préciser l'origine d'une immunité éventuelle, nous avons également immunisé des animaux à l'aide d'extraits acellulaires de la même lignée.

Le tableau I montre que l'immunisation du hamster avec le virus du polyome, pratiquée peu de temps après la naissance, protège un nombre important de ces animaux (23 sur 31) contre la greffe tardive (120 et 535 jours après) d'une quantité donnée de cellules tumorales. Dans les mêmes conditions, 30 animaux témoins sur 32 font des tumeurs.

Le titre en anticorps inhibant l'hémagglutination (I. H.) des animaux immunisés, faible ou nul avant l'épreuve, a présenté une augmentation significative après celle-ci. Le développement de tumeurs massives chez les témoins n'a que rarement entraîné l'apparition d'anticorps contre le virus du polyome.

De même l'inoculation d'un extrait (préparé par congélations et décongélations de ces cellules, inactivé aux rayons ultraviolets), filtré et concentré, 30 et 500 jours avant l'épreuve protège 11 hamsters sur 16, alors que 16 hamster témoins sur 16 font des tumeurs (tableau II).

TABLEAU I.

Hamsters nouveau-nés immunisés avec le virus du polyome peu de temps après la naissance.
L'épreuve quantitative par les cellules Po HA est réalisée entre le 120e et le 535e jour.
La durée d'observation des animaux après l'épreuve est supérieure à 120 ou 200 jours selon le cas.

N° exp.	Animaux immunisés ou témoins.	Nombre d'animaux.	Intervalle entre immunisation et épreuve.	I. H. avant épreuve.	Quantité de cellules inoculées.	I. H. 30 jours après épreuve.	Animaux porteurs de tumeurs.	Animaux morts sans tumeurs.	Animaux résistants jusqu'à 200 j.	Animaux résistants jusqu'à 120 j.
I, II.......	Immunisés	15		9/15	3.10^5	12/15	4	4	7	
			355-535		6 »					
III.........	Témoins	14		0/14	$1,1.10^6$	4/14	13	.	1	
IV.........	Immunisés	3		3/3		3/3	1	1	1	
			213		2 »					
	Témoins	3		0/3		0/3	2	0	1	
V, VI......	Immunisés	13		13/13	5.10^5	13/13	3	0		10
			120		10^6					
VII........	Témoins	15		0/15	2.10^6	0/15	15	.		–

TABLEAU II.

Hamsters adultes traités avec un extrait de cellules Po HA.
L'épreuve quantitative avec la cellule Po HA. est réalisée 30 à 500 jours après.
La durée de l'observation des animaux est supérieure à 120 et 200 jours.

N° exp.	Animaux immunisés ou témoins.	Nombre d'animaux.	Intervalle entre immunisation et épreuve.	I. H. avant épreuve.	Quantité de cellules inoculées.	I. H. 30 jours après épreuve.	Animaux porteurs de tumeurs.	Animaux morts sans tumeurs.	Animaux résistants jusqu'à 200 j.	Animaux résistants jusqu'à 120 j.
I..........	Immunisés	12		0/12	5.10^5	0/12	4	–		8
			30		10^6					
	Témoins	15		0/15	2.10^6	0/15	15	–		–
II.........	Immunisés	4		0/4		0/4	1	.	3	
			500		4.10^6					
	Témoins	1		0/1		0/1	1		.	

Ces résultats confirment les expériences de greffe homologue ou isologue de transplants entretenus chez l'animal, réalisées par Habel ([4]) chez le Hamster et la Souris, par Sjögren ([3]), ([5]) chez la Souris.

Les caractères de cette résistance ont été précisés par ces auteurs : relative pour Habel, elle apparaît souvent absolue à Sjögren; son apparition serait précoce chez la Souris, son substrat serait cellulaire; elle traduirait une réaction de l'organisme à un antigène nouveau acquis par la cellule cancéreuse lors de la transformation maligne initiale : ce fait est confirmé par la protection relative des animaux immunisés avec des extraits de cellules tumorales (*voir* tableau II).

Nos expériences montrent que cette résistance peut se manifester longtemps après l'immunisation puisqu'elle peut être encore effective après 535 jours. Ces mêmes expériences semblent indiquer que la cellule Po HA,

malgré l'absence de libération de virus (par irradiation ultraviolette, etc.) durant les deux années d'entretien en culture de tissu, conserverait dans son génome le souvenir de l'atteinte virale primitive. Ce fait est concrétisé par le rejet de la greffe de ces cellules par les animaux préalablement immunisés avec le virus du polyome.

(*) Séance du 12 mars 1962.

(1) K. HABEL et P. ATANASIU, *Proc. Soc. Exp. Biol. et Med.*, 102, 1959, p. 99.

(2) K. HABEL, *Proc. Soc. Exp. Biol. et Méd.*, 106, 1961, p. 722.

(3) O. H. SJÖGREN, I. HELLSTROM et G. KLEIN, *Cancer Research*, 21, 1961, p. 329.

(4) K. HABEL, *J. Exp. Med.*, 115, 1961, p. 181.

(5) O. H. SJÖGREN, *Virology*, 15, 1961, p. 214,

(*Service des Virus, Institut Pasteur.*)

IMMUNOCHIMIE. — *Les estérases du sérum de Poulet adulte et embryonnaire étudiées par la méthode d'analyse immuno-électrophorétique.* Note (*) de M. **Yvon Croisille**, présentée par M. Robert Courrier.

L'analyse immuno-électrophorétique permet de mettre en évidence trois estérases dans le sérum de Poulet adulte. Deux d'entre elles sont présentes depuis le stade embryonnaire de 3 jours jusqu'au stade adulte. La troisième n'apparaît qu'après l'éclosion.

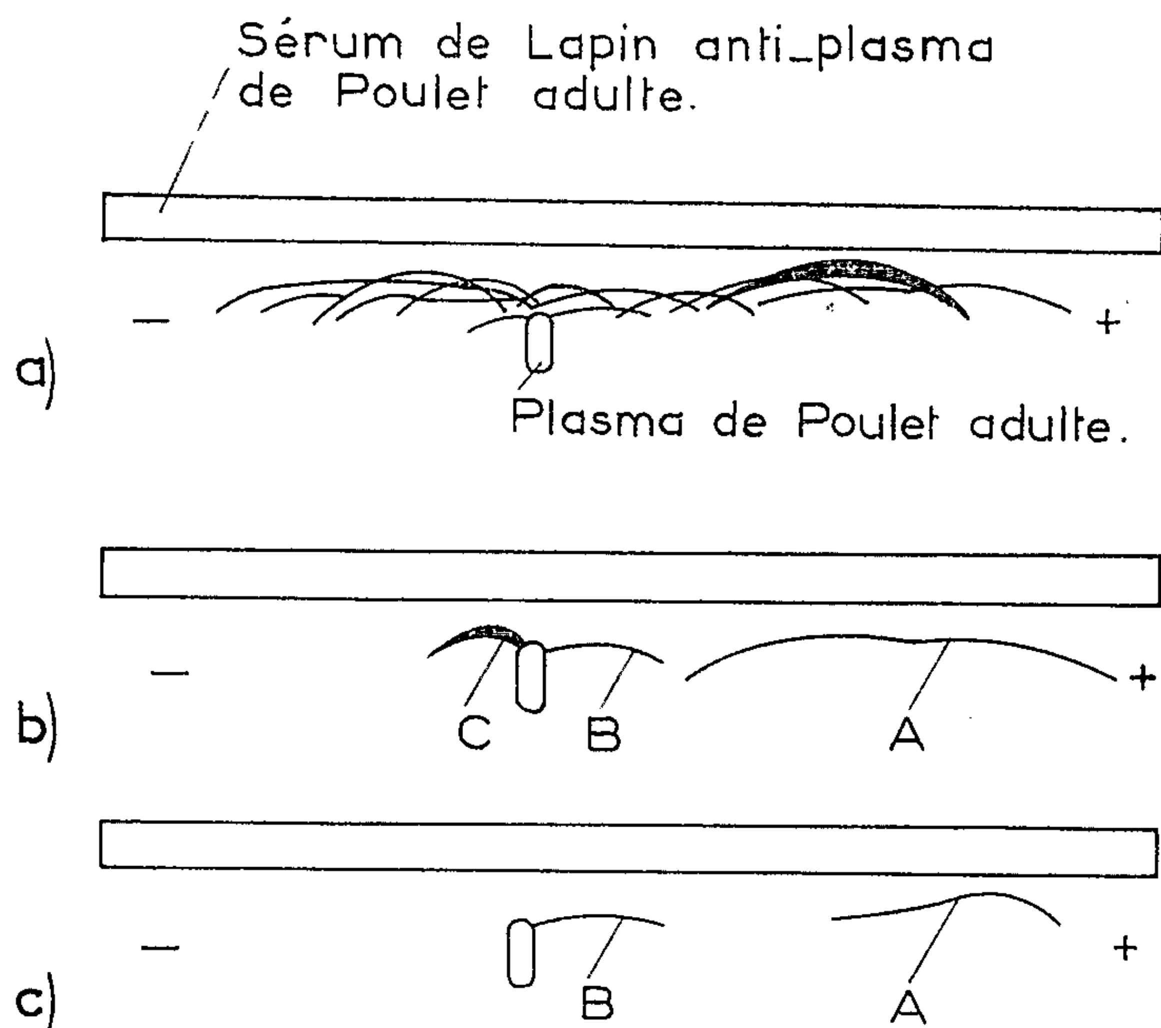
Dans une étude comparative du sérum de divers Mammifères, Batraciens, Poissons et du Poulet, Augustinsson [1] montrait l'existence générale de trois estérases : A, B et C. D'après ce travail, le sérum de Poulet était le seul à ne posséder que l'estérase C. Plus récemment, Paul et Fottrell [2] trouvent que l'électrophorèse en gel d'amidon du sérum de Poulet adulte permet de révéler l'existence de quatre bandes manifestant une activité estérasique nette. Différents autres auteurs ont étudié les estérases du sérum de diverses espèces, mais il y a des divergences quant au nombre de bandes observées pour une même espèce. Grabar et Uriel [3] montrent qu'à l'analyse immuno-électrophorétique du sérum humain, quatre lignes correspondent à des estérases. Ce sont la ligne lipoprotéine rapide, la ligne lipoprotéine lente, une ligne de même mobilité que la sérumalbumine et une ligne de mobilité $\alpha_2\beta_1$.

Au cours d'une étude sur l'apparition des constituants du sérum adulte pendant le développement embryonnaire du Poulet [4], nous avons remarqué la présence de deux lipoprotéines à tous les stades, depuis le stade embryonnaire de 3 jours jusqu'au stade adulte. Leurs positions relatives sur l'axe de migration correspondaient à celles définies par Grabar et Uriel dans le cas du sérum humain. Chez l'adulte, la ligne la plus rapide semble correspondre à deux constituants de même spécificité immunochimique, mais de mobilités différentes. En comparaison avec les résultats de Grabar et Uriel, on pourrait les appeler α_1 et ρ_2 lipoprotéines. La deuxième lipoprotéine a une mobilité α_2. Mais il est démontré [5] que la mobilité des lipoprotéines varie avec leur concentration. De plus, les proportions relatives des lipoprotéines ρ_2 et α_1 varient avec la durée de conservation du sérum. On ne peut donc leur attribuer une mobilité précise, et seule la dénomination lipoprotéines rapides et lentes sera retenue.

Comme nous avions caractérisé dans le sérum du Poulet les deux lipoprotéines qui dans le sérum humain manifestent une activité estérasique, il paraissait intéressant de rechercher cette dernière propriété chez le Poulet adulte et embryonnaire.

En présence de l'antisérum homologue, le sérum de Poulet adulte donne à l'analyse immuno-électrophorétique une quinzaine de lignes de précipitation (*fig.* 1 *a*). L'incubation des plaques dans l'acétate de β-naphtyle permet de révéler trois arcs correspondant à des constituants qui possèdent une activité estérasique. Ce sont : la ligne lipoprotéine rapide, la ligne lipoprotéine lente et une ligne correspondant à un constituant situé immédiatement en arrière du réservoir de départ vers le pôle négatif. Nous les appelons dans l'ordre : A, B et C (*fig.* 1 *b*).

L'estérase A est présente à tous les stades pendant le développement, depuis le stade embryonnaire de 3 jours jusqu'au stade adulte. Chez l'embryon de 3 jours, il semble n'y avoir qu'une seule des deux composantes



(*a*) Analyse immuno-électrophorétique du plasma de Poulet adulte en présence de l'antisérum homologue.

(*b*) Les estérases du plasma de Poulet adulte révélées par l'acétate de β-naphtyle.

(*c*) Les estérases sériques de l'embryon de 3 jours d'incubation.

caractéristiques de l'adulte (*fig.* 1 *c*). Cette estérase est toujours absente dans le jaune d'œuf et dans le blanc d'œuf.

L'estérase B est présente à tous les stades comme A. Elle n'est pas présente dans le blanc d'œuf. En ce qui concerne sa présence dans le jaune d'œuf, l'analyse immuno-électrophorétique révèle une réaction floue et faible dans la zone qui correspond aux α_2 sériques. Mais, avec la méthode d'Ouchterlony, on obtient une réaction intense et nette.

La troisième estérase C n'est présente qu'après l'éclosion. Son activité, très faible chez le Poussin de 1 jour et demi, augmente rapidement pour atteindre le taux caractéristique de l'adulte.

Ces résultats confirment le fait qu'un certain nombre de protéines sériques sont déposées dans le jaune d'œuf. D'autres apparaissent progressivement pendant le développement. De plus, au moment de l'éclosion, la constitution chimique du sérum est encore incomplète.

(*) Séance du 12 mars 1962.

(1) K. B. Augustinsson, *Nature* (G. B.), 181, 1958, p. 1786-1789.

(2) J. Paul et P. Fottrell, *Biochem. J.*, 78, 1961, p. 418-428.

(3) J. Uriel, dans *Analyse immuno-électrophorétique*, par P. Grabar et P. Burtin (Masson, Paris), 1960, p. 50-53.

(4) Y. Croisille, Résultats non publiés.

(5) J. Uriel, dans P. Grabar et P. Burtin, *loc. cit.* (3), p. 68-76.

(*Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du C.N.R.S.*)

A 15 h 50 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition de M. **Roger Heim**, la délégation française au **XIIIe Congrès international d'Ornithologie** qui se tiendra à Ithaca, État de New York, du 17 au 24 juin 1962, est ainsi composée :

MM. **Henri Heim de Balsac**, Correspondant de l'Académie, **Jean Dorst**, **Robert-Daniel Etchecopar**, **Christian Jouanin**, **Jean Prevost**.

La séance est levée à 16 h.

R. C.



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 26 MARS 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

M. **PAUL MONTEL** donne lecture de la Note suivante sur l'activité et la composition de l'**INSTITUT DES HAUTES ÉTUDES SCIENTIFIQUES**.

Cet Institut est un organisme privé dont le siège est à Paris. Il a pour but de faciliter la recherche scientifique par la rencontre et la collaboration de savants de tous pays et la diffusion de leurs découvertes par l'enseignement et la publication. Il s'occupe spécialement de la recherche fondamentale en Mathématique, en Physique théorique, dans la constitution des sciences humaines. Il comporte des professeurs permanents et des invités temporaires auxquels toute liberté est laissée pour leur mode de travail. Il est l'analogue de l' " Institut for advanced Study " de Princeton.

Il est né le 27 juin 1958 en conclusion d'un entretien entre le Doyen Pérès, Paul Montel, Maurice Ponte, Léon Motchane où fut examinée une proposition très étudiée de ce dernier. C'est une association sans but lucratif régie par la loi de 1901 et reconnue d'utilité publique. Il a à sa tête :

1° Un Conseil d'Administration composé de hautes personnalités scientifiques et industrielles présidé par M. Joseph Pérès jusqu'à son récent décès et actuellement par M. Grandpierre. Il comprend MM. Ponte, de Vogüe, Grandgeorge, Picard, Kaplan et Francis Perrin comme représentant du Commisariat à l'Énergie atomique.

2° Un comité scientifique présidé par M. Paul Montel, composé de M. Oppenheimer, Directeur de l'Institut de Princeton dont la présence assure la cordiale collaboration des deux établissements, M. Weisskopf, Directeur du Centre européen d'énergie nucléaire, M. Francis Perrin, Haut-Commissaire à l'Énergie atomique, des professeurs permanents, MM. Dieudonné et Grothendieck et le Directeur-Fondateur de l'Institut, M. Léon Motchane.

Le siège, antérieurement établi à la Fondation Thiers, à Paris, rond-point Bugeaud, 5, est maintenant transféré au « Bois-Marie », dans une propriété de 12 ha achetée par l'Institut à Bures-sur-Yvette, dans le voisinage immédiat de la Faculté des Sciences d'Orsay. L'aménagement

des bâtiments déjà existants dans la propriété et l'acquisition de quinze appartements voisins permet d'assurer l'activité de l'Institut et de loger ses collaborateurs.

Le financement est assuré par des souscripteurs bénévoles qui sont, dans l'ordre de leur arrivée, la Compagnie Générale de T. S. F., la Régie Renault, la Société Shell, la Société Esso-Standard, la Compagnie de Saint-Gobain, la Société Sovirel, le Commissariat à l'Énergie atomique, la Compagnie de Pont-à-Mousson, l'Électricité de France, l'Euratom, la Société Fiat, la Société Montecatini.

Dans les trois dernières années, l'Institut a reçu 61 collaborateurs, dont 33 mathématiciens et 28 physiciens. Il a publié 11 numéros de sa Revue contenant une quinzaine de Mémoires.

Parmi les savants attachés ou invités dans cette période, je citerai, avec les Professeurs Dieudonné et Grothendieck, André Weil, de Princeton; Hans Grauert, de Göttingen; Remmert, de Münster; Murre, de Leiden; Hörmander, de Stockholm; Andreotti, de Pise; Gårding, de Lund; etc., mathématiciens, et Gell-Mann, de Pasadena; Jost, de Zürich; Lehmann, de Hambourg; Omnès, de Saclay; Wightman, de Princeton; Kållen, de Lund; etc., physiciens.

Ainsi, au cours de la quatrième année de son activité, l'Institut des Hautes Études Scientifiques peut se réjouir avec quelque fierté de son efficace et rapide épanouissement.

CORRESPONDANCE.

MM. **Hughes Latour** et **André Kerleroux** adressent des remercîments pour les distinctions accordées à leurs travaux en 1961.

L'Académie est informée d'une Conférence qui aura lieu à New York, le 16 mai 1962, sous les auspices de la "Foundation for medical technology", sur les **Talking and Writing Machines for the Rehabilitation of Communication Disabilities**

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Robert Courrier** dépose sur le Bureau de l'Académie un fascicule des *Archives d'anatomie, d'histologie et d'embryologie normales et expérimentales* constituant le *Livre jubilaire consacré à la mémoire du professeur Paul Ancel*, pour lequel il a écrit un article intitulé : *Sur les lésions testiculaires observées chez le rat blanc.*

Les Ouvrages suivants sont offerts ou adressés en hommage à l'Académie :

— par M. **Jean-Jacques Trillat**, son Ouvrage intitulé : *P. C. B. Physique.* Tome I : *Rappel de notions mathématiques, Métrologie, Mécanique, Propriétés des fluides, Chaleur, Thermodynamique, Mouvements vibratoires*; Tome II : *Électricité, Optique, Physique corpusculaire.*

— par M. **Henri Humbert**, le fascicule II, tome I, de la Revue *Adansonia* qu'il dirige avec M. André Aubréville.

— par M. **Georges Bouligand**, un Ouvrage dont il a écrit la *Préface* : *Algèbre et logique d'après les textes originaux de* G. Boole et W. S. Jevons, *avec les plans de la machine logique.* Introduction et adaptation française par Frédéric Gillot.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Michel Durand-Delga. *Paul Fallot* (1889-1960). *Sa vie, son œuvre.*

2° Commissariat général du plan d'équipement et de la productivité. Quatrième plan, 1962-1965. *La recherche scientifique et technique.* Rapport du Délégué général délibéré avec le Comité consultatif de la recherche scientifique et technique, 1961.

3° Max Morand. *Les rayons cosmiques.*

4° Nations Unies. *Énergie atomique. Glossaire des termes techniques* (Lexique anglais, espagnol, russe et français).

5° Académie géorgienne des sciences. *Troudy vytchislitel'nogo Centra.* I (*Travaux du Centre de calcul*).

DÉLÉGATIONS.

Sont désignés pour représenter l'Académie

— dans la Commission administrative de la **Fondation Carnegie** (Fonds des Héros français) : M. **Paul Dassault**, en remplacement de M. *Albert Pérard*, décédé;

— aux Cérémonies qui auront lieu les 14 et 15 mai 1962 à **Bordeaux** à l'occasion du deux-cent-cinquantième anniversaire de la fondation de l'**Académie nationale des sciences, belles-lettres et arts** de cette ville : M. **Henri Milloux**.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur le problème de Plateau pour les quadrilatères gauches ayant un sommet à l'infini.* Note (*) de M. René Garnier.

1. Soit Γ un quadrilatère gauche ayant un sommet à l'infini; nous allons démontrer pour la solution du problème de Plateau relatif à Γ *un double théorème* (A) *d'existence et d'unicité*. On verra que pour le contour infini Γ, la condition suffisante d'unicité, établie sous une forme remarquable par Tibor Radó pour les courbes de Jordan ([1]) n'est pas nécessaire. Nous serons amené à étudier *ce que devient la représentation conforme sur le cercle-unité de la surface minimale Σ passant par Γ lorsque les côtés infinis de Γ varient en tendant à se rencontrer.*

Nous emploierons la *méthode de Weierstrass* ([2]) qui a l'avantage de rester valable malgré l'existence d'un sommet à l'infini; on notera d'ailleurs que *ce sont les propriétés des fonctions de Painlevé qui assurent essentiellement le succès de la méthode.*

2. Soient A_1, A_2, A_3 les sommets de Γ situés à distance finie; de A_1 et A_3 partent deux demi-droites illimitées, $A_1 A'_4$ et $A_3 A''_4$ définissant pour Γ un quatrième sommet (A'_4, A''_4), ou A_4, situé à l'infini. Nous allons chercher à construire un segment Σ de surface minimale limité par Γ et représenté sur le demi-plan $\mathcal{R}(ix) < 0$. Nous supposerons que les affixes de A_1, A_3 et A_4 sont 0, 1, ∞; nous noterons par t $(0 < t < 1)$ l'affixe de A_2. Soit V_i $(i = 1, 2, 3, 4)$ l'angle de Γ en A_i $(0 < V_i < \pi)$.

Les exposants caractéristiques de l'équation différentielle linéaire $\mathcal{E}$ de Weierstrass relative à Σ sont

$$\alpha_i = -\frac{1}{2} + \frac{V_i}{2\pi}, \qquad \beta_i = \frac{1}{2} - \frac{V_i}{2\pi} + m_i \qquad (i = 1, 2, 3),$$

$$\alpha_4 = \frac{1}{2} - \frac{V_4}{2\pi}, \qquad \beta_4 = \frac{1}{2} + \frac{V_4}{2\pi} + m_4,$$

les $m_i (i = 1, 2, 3, 4)$ étant des entiers $\geqq 0$. $\mathcal{E}$ peut posséder N points apparemment singuliers; on montre que $N \leqq 1$. Pour $N = 1$, tous les m_i sont nuls (cas I); pour $N = 0$, les m_i sont nuls, sauf l'un d'eux qui est égal à 1 (cas II).

3. Afin d'établir le théorème (A) du n° 1, on envisage des quadrilatères Γ variables dont les côtés ont des directions fixes; A_2 et A_3 sont fixes; A_1 et $A_1A'_4$ varient; t ne peut rester constant; $\mathcal{E}$ possède alors un système

fondamental de solutions dont le groupe de monodromie est indépendant de t et il existe nécessairement un point apparemment singulier $\lambda(t)$ (cas I du n° 2) qui vérifie une équation VI de Painlevé.

Cela étant, la démonstration du théorème (A) repose sur l'étude des quadrilatères Γ pour lesquels $t \to 0$. Dans cette hypothèse $\lambda(t)$, développable suivant les puissances de t^s et t^{1-s}, tend vers zéro comme t^s $(0 < s < 1)$; l'équation linéaire $\mathcal{E}$ de Weierstrass se déduit de $\mathcal{E}_1$ [(³), p. 144] par la transformation $y = (x - \lambda)^{1/2} Y_1$; les notations $a_1 + 1/4$, $b_1 + 1/4$, $c_1 + 1/4$ de $\mathcal{E}_1$ sont remplacées par α_1^2, α_2^2, α_3^2 ; quand $t \to 0$, les coefficients $\alpha(t)$ et $\beta(t)$ de $\mathcal{E}_1$ tendent vers

$$\alpha_0 = -\frac{s^2}{4} + \alpha_1^2 + \alpha_2^2 - \frac{1}{4} \qquad \text{et} \qquad \beta_0 = \frac{s-1}{2}$$

[cf. (³), (5) et (6), p. 146 ; on observera que $t\lambda' : \lambda \to s$]. Il en résulte que $\mathcal{E}$ peut s'écrire sous la forme $\mathcal{F}(y'', y', y, x) = f(y', y, x; t)$ avec

$$\mathcal{F} \equiv y'' - \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x-1}\right) y' - \left[\frac{(1-s)^2}{4x^2} - \frac{\alpha_3^2}{(x-1)^2} - \frac{\alpha_1^2 - \alpha_3^2 - \left(\frac{1-s}{2}\right)^2 - \frac{1}{4}}{x(x-1)}\right] y.$$

Nous n'écrirons pas l'expression explicite de $f(y', y, x; t)$; il suffit de savoir que sur la circonférence C, $|x| = R$ (R indépendant de t et < 1, avec $t < R$), f, linéaire en y' et y, a ses coefficients holomorphes en x et de l'ordre de t^s.

La méthode des approximations successives fournit alors pour $\mathcal{E}$ deux intégrales $Y_1(x)$ et $Y_2(x)$ qui, pour $t \to 0$, tendent uniformément vers deux intégrales

$$y_1(x) = x^{-\sigma}(1 + \ldots), \qquad y_2(x) = x^{\sigma}(1 + \ldots) \qquad \left(\sigma = \frac{1-s}{2}\right)$$

de $\mathcal{F} = 0$, canoniques pour $x = 0$ et avec $Y_i - y_i$ de l'ordre de t^s. On en déduit deux intégrales de $\mathcal{E}$: $\mathcal{Y}_1(x) = Y_1 + m_1 Y_2$ et $\mathcal{Y}_2(x) = Y_2 + m_2 Y_1$ qui se multiplient par $e^{\mp 2\pi i \sigma}$ quand x décrit C ; m_1 et m_2 sont deux quantités indépendantes de x et de l'ordre de t^s.

Choisissons maintenant Ox_1 parallèle à A_2A_3 et Ox_3 perpendiculaire à $A_1A'_1$ (et à Ox_1). Les fonctions de Weierstrass (²) attachées à une surface minimale Σ passant par un contour Γ dont les côtés ont les directions données, et où t est donné, sont $G = a\mathcal{Y}_1$ et $H = ib\mathcal{Y}_2$, avec le choix des axes précédents [cf. (³), 2, p. 141 ; C, décrit autour de $x = 0$ et $x = t$, remplace actuellement L] ; on montre que pour $t \to 0$, a et $b \to a_0$ et b_0 $(\neq 0$ et $\infty)$.

On peut alors évaluer la différence c des valeurs de x_3 sur $A_1A'_1$ et A_2A_3, c'est-à-dire, au signe près, la plus courte distance de ces droites.

....

On a, l'intégrale étant prise sur C, dans $\mathcal{R}(ix) < 0$:

$$\frac{c}{a} = \mathcal{R}\left[2i\frac{b}{a}\int_{R}^{-R} \mathcal{Y}_1 \mathcal{Y}_2\, dx\right];$$

mais $\mathcal{Y}_i - y_i$ est de l'ordre de t^s et

$$\mathcal{R}\left(2i\frac{b}{a}\int_{R}^{-R} y_1 y_2\, dx\right) = 0.$$

On en déduit que c est de l'ordre de t^s (ou d'un ordre supérieur); et comme $A_2 - A_1$ fait avec Ox_3 un angle constant, on a

$$|A_2 - A_1| = t^s H(t^s, t^{1-s}),$$

H étant holomorphe en t^s et t^{1-s} dans le domaine de $t = 0$.

Ce résultat montre que *si* $t \to 0$ *et si* A_2 *et* A_1 *restent fixes*, A_1 *tend vers* A_2. *Il établit de plus le théorème* (A) *pour* t (*ou* $|c|$) *suffisamment petit*, et cela sans qu'il soit nécessaire que $H(0, 0) \neq 0$. Ce dernier point est d'ailleurs exact si les côtés des quadrilatères Γ sont parallèles à un plan fixe. On montre enfin que $\pi s = V$ (V angle de $A_1 A'_4$ et $A_3 - A_2$).

4. Il s'agit maintenant d'étendre le théorème (A) à $-\infty < c < +\infty$ [en observant que pour $c < 0$ et $c > 0$ les V_i $(i = 1, 2)$ ont des valeurs supplémentaires et qu'ainsi les surfaces Σ appartiennent à des familles analytiquement distinctes). Maintenons fixes A_2 et A_3, ainsi que la direction des côtés de Γ; un seul des intervalles $(-\infty, 0)$ et $(0, +\infty)$ contient une valeur de c, soit $c = -d'$, telle que les droites $A_1 A'_4$ et $A_3 A''_4$ se rencontrent; supposons, par exemple, $d' > 0$. On montre qu'il ne saurait exister une valeur $\bar{c} > 0$ telle que (A) soit exact pour $c < \bar{c}$ et cesse de l'être pour $c \geqq \bar{c}$: à cet effet, on introduit une suite $\{c_n\}$ croissante et tendant vers $\bar{c}$, telle que $\{t(c_n)\}$ ait une limite, soit t_0; d'après le n° 3, $t_0 \neq 0$ et 1 ; $c(t)$ est donc holomorphe dans le domaine de t_0, d'où $c(t_0) = \bar{c}$, et $\bar{c}$ ne peut être un point d'arrêt pour la validité de (A). De même, (A) est exact pour $-d' < c < 0$.

On est ainsi amené à étudier le problème de Plateau pour des valeurs de c voisines de $-d'$, c'est-à-dire pour des quadrilatères Γ tels que la plus courte distance de $A_1 A'_4$ et $A_3 A''_4$ soit voisine de 0.

5. Pour $c = -d'$, Γ se réduit à un quadrilatère Γ^0, ou $A_1 A_2 A_3 A^0_4$, de dimensions finies, prolongé de deux demi-droites issues de A^0_4. On sait [(3), n° 5, p. 146] qu'il doit exister une valeur $t = t_0$ (affixe de A^0_4) telle que $\lambda(t_0) = 0$, t_0, 1 ou ∞; on montre que $\lambda(t_0) = \infty$ et, en procédant comme au n° 4, on établit l'existence de t_0 $(0 < t_0 < \infty)$. Il y a lieu d'étudier les fonctions de Weierstrass pour (x, t) voisin de (∞, t_0); mais comme $\lim_{t \to t_0} \lambda(t) = \infty$, il est difficile d'appliquer à $\mathcal{E}$ la méthode d'approximations successives utilisée antérieurement [(4), n° 4]. *On remplace* $\mathcal{E}$ *par un système de deux équations linéaires, qui n'admet plus la singularité* $x = \lambda(t)$, et l'on montre par des développements tayloriens que $\mathcal{E}$ possède deux

intégrales canoniques pour $x = \infty$ et représentables sous la forme

$$y_1 = \left(\frac{1}{x}\right)^{1-\alpha_4}\left[1 - \sum_{1}^{\infty}\frac{d_n(t)}{x^n}\right],$$

$$y_2 = \left(\frac{1}{x}\right)^{\alpha_4}\left[\frac{\gamma(t)}{1-2\alpha_4} + \frac{\varphi(t)}{2\alpha_4 x} + \sum_{2}^{\infty}\frac{e_n(t)}{x^n}\right] \qquad [\gamma(t_0) = 0;\ \varphi(t_0) = 1],$$

les séries ayant leurs coefficients holomorphes pour t voisin de t_0; elles sont uniformément convergentes pour $|x| \geqq |x_0| > 1$ et t voisin de o; de plus,

$$\gamma(t) = \frac{1}{\lambda(t) + t - 1},$$

de sorte que *pour* $t = t_0$ *les exposants canoniques* $1 - \alpha_4$ *et* α_4 *de* $\mathcal{E}$ *deviennent égaux brusquement à* $1 - \alpha_4$ *et* $1 + \alpha_4$, ce qui assure pour $t = t_0$ l'existence d'une surface minimale passant par un quadrilatère de dimensions finies.

Prenons alors Ox_1 parallèle à $A_3A''_4$ et Ox_3 normal à $A_1A'_4$ (et Ox_1); on pourra adopter comme fonctions de Weierstrass $ay_2(x)$ et $iby_1(x)$, où $a(t)$ et $b(t)$, réels, tendent vers a_0, b_0 ($\neq$ o, ∞) si $t \to t_0$. Au voisinage du pied sur $A_3A''_4$ de la perpendiculaire commune à $A_3A''_4$ et $A_1A'_4$ (*région de striction*) Σ admet la représentation approchée

$$x_1 = u\cos v, \qquad x_2 = u\sin v, \qquad x_3 = \frac{-2a_0b_0\gamma}{(1-2\alpha_4)^2}v,$$

avec

$$u = \frac{1}{1-2\alpha_4}\left[\frac{a_0^2\gamma}{(1-2\alpha_4)^2}\rho^{1-2\alpha_4} - b_0^2\left(\frac{1}{\rho}\right)^{1-2\alpha_4}\right],$$

$$v = (1-2\alpha_4)\omega$$

($x = \rho e^{i\omega}$); *c'est la représentation d'une surface de vis à filet carré.* Enfin, pour la différence des valeurs de x_3 sur $A_3A''_4$ et $A_1A'_4$ on trouve

$$(1) \qquad c_1 = -\frac{2\pi ab}{1-2\alpha_4}\,\frac{1}{1-t-\lambda} = -2\pi a_0b_0\frac{t-t_0}{t_0(1-t_0)}[1 + F(t)],$$

où λ admet $t = t_0$ comme pôle simple et où $F(t)$ est holomorphe et nul pour $t = t_0$].

6. La formule (5, 1) entraîne d'importantes conséquences. Elle montre que $t(c_1)$ est holomorphe pour $c_1 = 0$ et, comme c (n° 3) et c_1 sont fonctions linéaires l'une de l'autre, $t(c)$ est holomorphe pour $c = -d'$; *les surfaces* Σ *résolvant le problème de Plateau pour* $c \leqq -d'$ *et* $c > -d'$ (c'est-à-dire avant et après le moment où Γ « se traverse lui-même ») *forment une seule famille analytique.*

Le double théorème (A) *d'existence et d'unicité s'étend alors* à l'intervalle ($-\infty < c < 0$), donc *à un quadrilatère* Γ *quelconque.*

La fonction $\lambda(t)$ *ne possède qu'un pôle* t *dans* ($0 < t < 1$) et l'on peut énoncer aussi *un théorème* (A) *pour les quadrilatères finis* Γ^0.

Les résultats du dernier alinéa avaient été déjà établis dans ([3]) par une méthode plus longue, mais qui fournissait des propriétés nouvelles de l'équation (VI) de Painlevé.

Enfin, si l'on représente conformément Σ sur le cercle $|X| \leqq 1$, où $X = (i - x)/(i + x)$, toute courbe δ située dans la région de striction (n° 5) et reliant les côtés infinis de Γ aura pour image un arc Δ voisin de $X = -1$ et tendant vers $X = -1$ pour $t \to t_0$. *L'image de la région illimitée située au-delà de δ tendra vers zéro pour $t \to t_0$.*

Il y a lieu d'observer que *tous les résultats précédents reposant essentiellement sur les propriétés de la fonction $\lambda(t)$ de Painlevé, et notamment sur sa méromorphie pour tout t.*

7. Tibor Radó a montré très simplement que le problème de Plateau pour un contour Γ n'admet qu'une solution toutes les fois qu'il existe un point S (à distance finie ou non) d'où l'on peut projeter Γ suivant un contour convexe. Or nous avons construit des *quadrilatères Γ du type défini au* n° 1 *et qui ne sont vus de nulle part suivant un quadrilatère convexe.* La condition de convexité n'est donc pas nécessaire.

8. Nous indiquerons rapidement un exemple qui appartient au cas II (n° 2) : c'est celui où Γ possède un axe de symétrie A_2A_3. On peut construire à l'aide des fonctions du type hypergéométrique une surface minimale Σ' inscrite dans le « triangle gauche » $A'_4A_1A_2A_3$; si Σ'' est la symétrique de Σ' par rapport à A_2A_3, $\Sigma' \cup \Sigma''$ résout le problème de Plateau pour Γ. Si $A_1A'_4$ est définie par des fonctions holomorphes d'un paramètre φ et rencontre $A_3A''_4$ pour $\varphi = \varphi_0$, les surfaces Σ appartiennent pour $\varphi > \varphi_0$ et $\varphi < \varphi_0$ à une même famille analytique; la région de striction donne lieu aux propriétés signalées plus haut (n° 6).

(*) Séance du 19 mars 1962.

([1]) T. Radó, *Acta litt. sc. reg. Univ. Szeged, sc. math.*, 6, 1932-1934.

([2]) G. Darboux, *Leçons sur la théorie générale des Surfaces*, I, livre III, chap. XI.

([3]) R. Garnier, *Comm. Helvet.*, 25, 1951.

([4]) R. Garnier, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 171.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Réfractivité, dispersion, rotativité.* Note (*) de M. **René de Mallemann.**

La grandeur Ω dénommée *rotativité* correspond à une propriété générale de la matière comme la *réfractivité* R dont elle dérive. Explicitée initialement à partir d'une théorie de forme un peu particulière ([1]), sa signification fondamentale a pu sembler discutable; en fait, la définition ne dépend pas des idées de base (classiques, quantiques, ondulatoires) successivement admises pour les théories générales. Il est facile de le prouver et de préciser à quelles conditions et entre quelles limites la rotativité spécifique $[\Omega]$ peut être invariante.

La recherche d'un invariant physique de *réfraction*, autrement dit d'une fonction de l'indice n telle que $R(n)$ soit *proportionnelle à la densité d*, dans un fluide isotrope, de constitution chimique invariable, a suscité, comme on sait, un très grand nombre de travaux expérimentaux et théoriques. Diverses formules ont été successivement proposées, mais physiciens et chimistes sont actuellement d'accord sur le choix de la fonction $R = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ qui conduit à la définition de la *réfractivité spécifique* sous la forme dite de Lorenz-Lorentz : $[R]=(1/d)\,(n^2-1)/(n^2+2)$. L'avantage majeur de cette expression est d'avoir une solide base théorique. Déduite initialement par H. A. Lorentz de la théorie électronique classique, la relation a pu être validée à partir des idées quantiques et de la mécanique ondulatoire.

La valeur du rapport $[R]$ devrait donc être indépendante de la température et de la pression dans le fluide, en particulier quand celui-ci passe de l'état liquide à l'état gazeux (la fréquence de comparaison ν restant bien entendu la même). En théorie comme en fait, ν doit se situer *assez loin d'une bande d'absorption du fluide.* On sait, en effet, que les positions, la texture, l'intensité des « bandes » d'un même corps peuvent changer grandement avec la *densité*, *a fortiori* quand on compare le spectre d'absorption d'un liquide à celui de sa vapeur. L'égalité des $[R]$ pour les deux phases du fluide ne peut donc être qu'approximative et limitée à des intervalles de fréquences où l'allure de la *dispersion*, donc de la *dérivée* $dR/d\nu$, reste conforme à ce qu'on est convenu d'appeler une dispersion « *normale* » ([2]).

Les données numériques accumulées depuis un siècle se rapportent en majorité à la radiation *jaune* (raie D) et à l'état *liquide*, en proportion plus faible à des gaz et surtout des vapeurs. Dans tous les cas où les comparaisons sont possibles, les valeurs de $[R]$ diffèrent peu pour les deux phases (les nombres relatifs aux gaz seraient un peu supérieurs aux réfractivités spécifiques des liquides respectifs) ([3]). En somme, l'invariance de $[R]$ est confirmée *en première approximation* et *pour la fréquence choisie* ν. A quelle condition cette approximation serait-elle encore valable pour

des fréquences relativement *voisines* de ν ? La réponse, évidente, est que la *dérivée* $dR/d\nu$ soit elle-même proportionnelle à d, autrement dit, qu'en *seconde* approximation, il y ait pratiquement invariance pour la *dispersion spécifique* $d[R]/d\nu$. En un mot, les dispersions (normales) d'un liquide et de sa vapeur devraient être *semblables* (on passerait de l'une à l'autre en multipliant par le rapport constant des densités); ou encore : les dispersions *relatives* $\Delta R/R_0$ doivent être *identiques* pour les deux phases [4]. On a

$$\frac{dR}{d\nu}=\frac{6n}{(n^2+2)^2}\frac{dn}{d\nu};\qquad \frac{dn}{d\nu}=1,5\frac{(n^2+2)^2}{9n}\frac{dR}{d\nu}.$$

Quand n diffère très peu de 1 (gaz sous faible pression), $dn/d\nu$ se réduit pratiquement à 1,5 $dR/d\nu$: la dispersion d'*indice* (dispersion au sens ordinaire) du gaz serait alors sensiblement égale à une fois et demie la dispersion de *réfractivité* du liquide multipliée par le rapport d_G/d_L des densités. Nous avons pu vérifier que l'ordre de grandeur est correct pour l'*hydrogène*.

Rappelons encore un fait important. La réfraction spécifique [R] exprime une propriété du *volume* occupé par l'unité de masse. Quand on rapporte [R] à la masse moléculaire M, on obtient la *réfractivité moléculaire* $[R]_M$ exprimant une propriété spécifique du volume moléculaire. L'expérience a montré que ces volumes peuvent être divisés en *parties*, pratiquement *indépendantes les unes des autres*, en ce sens que leurs réfractivités propres s'*additionnent* : $[R]_M=\Sigma[R]_j$, les termes $[R]_j$ ayant des valeurs définies, *invariables*, quand une même partie j appartient à des molécules de constitutions différentes (ou quand la partie j se trouve « répétée » dans l'architecture de la même molécule). Il semblait naturel *a priori* de considérer ces volumes partiels comme étant ceux des *atomes* constituant la molécule, d'où la définition quantitative bien connue des réfractivités *atomiques*. Cette interprétation s'est avérée trop « rigide » et l'on tend actuellement à différencier des parties dans l'atome lui-même, les volumes partiels étant attribués aux *liaisons* (covalentes) des atomes dans une molécule [5].

On connaît, d'autre part, un phénomène extra-sensible aux *variations* de l'indice n : la *polarisation rotatoire magnétique*. Il suffira de rappeler ici que la rotation ρl est l'effet apparent d'une *biréfringence circulaire* $\delta n=n_1-n_2$, proportionnelle à l'intensité $\mathcal{H}$ du champ (et telle que n_1+n_2 reste égal à $2n$). On aura pour la rotation par unité de longueur (pouvoir rotatoire) :

$$\rho=\frac{\pi}{\lambda}(n_1-n_2)=\frac{\pi}{c}\nu\,\delta n=\Lambda\mathcal{H}$$

Λ étant, par définition, la *constante de Verdet*.

En fait, les variations δn sont très petites (sauf à proximité d'une *bande* où d'ailleurs n doit être pris sous forme complexe); ceci permet d'écrire : $\delta n=(dn/d\nu)\,\delta\nu$, $\delta\nu$ désignant une petite variation de fréquence corrélative des effets du champ $\mathcal{H}$. Les théories électromagnétiques ont permis de relier explicitement $\delta\nu$ aux *perturbations* que l'action d'un champ

magnétique introduit dans les mouvements propres des particules électrisées (électrons et noyaux) constitutives des atomes. Il s'agit en l'espèce d'une perturbation dite du *premier ordre*, par définition proportionnelle à $\mathcal{H}$; on peut donc poser ici d'une manière générale : $\delta\nu = k\,\mathcal{H}$ [6].

D'où

$$\Lambda = \frac{\pi}{c} k\nu \frac{dn}{d\nu} = \frac{3}{2}\,\frac{\pi}{c}\,\frac{(n^2+2)^2}{9n} k\nu \frac{dR}{d\nu},$$

$$\Omega = \frac{9n}{(n^2+2)^2}\,\Lambda = \frac{3}{2}\,\frac{\pi}{c} k\nu \frac{dR}{d\nu} = 1{,}57 \cdot 10^{-10} k\nu \frac{dR}{d\nu}.$$

En vertu de ce qui précède, la *rotativité* Ω d'un fluide serait *proportionnelle à la densité d* dans la mesure où peut l'être la dispersion de *réfractivité* $dR/d\nu$ (*seconde* approximation). Autrement dit, l'invariance de la rotativité *spécifique* $[\Omega]$ et celle de la *dispersion spécifique* $d[R]/d\nu$ sont *corrélatives*, l'une entraînant l'autre [6].

Les mesures nombreuses que nous avons pu effectuer de 1930 à 1955 (avec les concours successifs de P. Gabiano, F. Suhner, F. Guillaume et J. Grange), pour plusieurs raies du spectre *visible*, ont prouvé l'invariance approximative de $[\Omega]$. Dans tous les cas observés, le pouvoir rotatoire spécifique $[\Omega]$ d'un gaz (incolore) est très notablement *inférieur* au pouvoir rotatoire spécifique $[\Lambda]$ du liquide correspondant et toujours beaucoup plus proche de la *rotativité* expérimentale du *liquide*. J. Grange, en particulier, a pu mesurer les *densités de vapeur* dans les conditions exactes de température et de pression où furent observées les rotations et ses résultats sont particulièrement significatifs. Les mesures ont porté sur plusieurs dizaines de fluides purs, de constitutions chimiques diverses, et l'invariance de $[\Omega]$ se trouve vérifiée à 3 % près, en moyenne, les nombres relatifs aux gaz étant le plus souvent un peu *supérieurs* à ceux qui se déduisent des mesures de Λ, *n* et *d* dans les liquides respectifs.

De son côté, le regretté Professeur L. R. Ingersoll, qui n'était pas informé des résultats déjà obtenus à Nancy, faisait ressortir l'intérêt d'une étude expérimentale précise de la rotation magnétique dans les gaz et les vapeurs (« sujet sur lequel nos connaissances sont encore des plus minces vu les difficultés techniques », écrivait-il). Ayant imaginé un procédé d'enregistrement *photoélectrique* extrêmement sensible, il put le mettre en œuvre, avec le concours de D. H. Liebenberg (et l'aide importante dont dispose la recherche en U. S. A.), pour les mesures de rotations étendues à des fréquences infrarouges et ultraviolettes. Pour les radiations auxquelles avaient dû se limiter nos observations visuelles, l'accord s'est avéré satisfaisant (« excellent, within about 1 % », ont écrit les Américains). La variation importante que subit le pouvoir rotatoire spécifique $[\Lambda]$ dans le passage de l'état liquide à l'état gazeux, prévue théoriquement, se trouve ainsi confirmée de manière indiscutable. [Par exemple, pour CS_2, le rapport des constantes Λ (raie D) est 591 et le rapport des densités 375 seulement] [7].

Ingersoll et Liebenberg ont comparé les *dispersions rotatoires* relatives ($\lambda_0 = 589$ mμ) de huit liquides (dont l'eau) et de leurs vapeurs respectives pour une série de λ (0,8 à 0,4 μ). Les rapports $\Delta\Lambda/\Lambda_0$ diffèrent peu pour les deux phases d'un même fluide, mais dans le cas de CS_2, corps très dispersif, *la dispersion du liquide croît manifestement plus vite que celle du gaz.* (Même conclusion pour les autres corps, les variations étant parfois irrégulières quand les λ se rapprochent de λ_0.) On a, par définition,

$$\frac{\Delta\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{\Delta\Omega}{\Omega_0} + \frac{3n_0^2 - 2}{n_0^2 + 2}\,\frac{\Delta n}{n_0}.$$

Pour un gaz (peu comprimé), le second terme de la somme est négligeable par rapport au premier (les dispersions doivent rester *normales*) et, pour le liquide, la variation relative de l'indice n ne dépasse pas quelques centièmes de la variation relative de Ω. L'égalité approximative des dispersions rotatoires dans les deux phases d'un fluide est donc en accord avec la définition de la rotativité, celle-ci rendant aussi compte du *sens* de l'écart.

Dans les conditions spécifiées, les propriétés *additives* rappelées à propos des réfractivités moléculaires $[R]_M$ s'étendraient (en *seconde* approximation, mais sans autre hypothèse), aux *rotativités moléculaires* $[\Omega]_M$ ([6]) :

$$[\Omega]_M = \sum [\Omega]_j = 1{,}57 \,.\, 10^{-10}\nu \sum k_j \frac{d[R]_j}{d\nu},$$

$[\Omega]_j$ se référant à la *partie* de la molécule ayant pour réfractivité $[R]_j$ (rotativités « atomiques », ou plutôt « *covalentes* »).

En définitive, tout ce qui précède vaut indépendamment de la forme (classique, quantique) des théories générales. Les différences pourraient seulement apparaître dans les expressions respectives des coefficients k. Ce problème a été traité du point de vue quantique par Rosenfeld pour les gaz monoatomiques, par Serber et d'autres dans le cas des gaz diatomiques. Les conclusions sont, jusqu'à présent, plutôt décevantes : elles rejoignent, en effet, celles de la théorie classique pour des fréquences ν éloignées de toute bande d'absorption. C'est pratiquement vrai pour H_2 et He (à la rigueur pour A, Kr, Xe), mais semble inexact dans le cas du néon (Ingersoll).

On aurait pour des dispersions normales :

$$10^{10}\Omega = \pi k R_0 \nu^2 \{ \beta + 2\gamma\nu^2 + \ldots \}.$$

Les données numériques concernant la dispersion de réfraction R des gaz (Cuthbertson et autres), sont limitées aux deux premiers termes R_0 et β du développement de Cauchy alors que les particularités de la dispersion *rotatoire* (normale) dépendraient des valeurs respectives du troisième coefficient γ. Le terme en $\beta\nu^2$ *seul* conduit, en effet, à la relation générale $\Omega\lambda^2 = $ Cte, nettement insuffisante pour la plupart des gaz (le produit $\Omega\lambda^2$

croît avec ν). Inversement, si on évalue k (valeur théorique : $0{,}282.10^7$), à partir des valeurs expérimentales connues de Ω, R_0, β, on obtient des nombres qui croissent lentement avec ν ; voici quelques valeurs pour $\lambda = 578$ mμ :

	H_2.	He.	Ne.	A.	Kr.	Xe.	N_2.
$k.10^{-7}$	0.282	0.267	0.266	0.275	0,295	0.292	0.131

Ces faits sembleraient prouver que la contribution du second terme (en $\gamma\nu^4$) dans le développement de Ω n'est pas négligeable (en excluant, comme il paraît raisonnable, l'hypothèse d'une « dispersion » de k, au moins pour des gaz simples). L'insuffisance actuelle des données relatives à la dispersion de réfraction ne permet pas de l'affirmer. Les coefficients γ paraissent d'un abord difficile à des mesures directes (réfractométriques) ; en vertu de ce qui précède, on les obtiendrait indirectement à partir des mesures de dispersion *rotatoire*.

A titre d'exemple, nous avons fait les calculs et déterminé γ pour *l'azote* N^2. Les constantes R_0 et β sont obtenues à partir des valeurs A et B indiquées dans les tables pour la refraction du gaz. On trouve (en rapportant R_0 au volume *moléculaire*) :

$$[R_0]_M = 4{,}34, \qquad \beta = 8.55.10^{-32}, \qquad \gamma = 0{,}73.10^{-62}.$$

En prenant $k = 0{,}125.10^7$ *constant*, on obtient les résultats ci-dessous :

(λ en mμ)		900.	578.	546.	435.	400.
$10^6[\Omega]_M$ (rad.)	calculé	16.4	41.0	46.0⁷	74.4	89.6
	observé	16.6	41.0	46.0⁴	73.7	89.0
Disper. rot.	calculé	0.40	1	1.12⁴	1,81	2.18
	observé	0.40⁵	1	1.12³	1,79⁶	2.12

(Les dispersions « observées » sont les nombres d'Ingersoll).

(*) Séance du 19 mars 1962.

(¹) Théorie du type « moléculaire » (*J. Phys. Rad.*, 7, 1926, p. 10) dont le modèle fut proposé en 1912 par P. Langevin pour interpréter les effets Kerr et Cotton-Mouton dans les fluides : [Ω] fut caractérisé sous le nom d'« invariant de rotation ». A la suite des premières vérifications expérimentales, on proposa, par analogie, d'appeler Ω la « *rotativité* », nom qui fut agréé au cours d'une réunion de la Société de Physique à Nancy, avec l'assentiment de M. A. Cotton.

(²) La définition qualitative courante est vague. Précisons qu'une dispersion est dit « normale » dans la mesure où l'expérience permet de représenter la fonction R (ν) par un développement de Cauchy :

$$R = R_0 (1 + \beta\nu^2 + \gamma\nu^4 + \ldots); \qquad \frac{dR}{d\nu} = 2R_0\nu(\beta + 2\gamma\nu^2 + \ldots),$$

expressions généralement valables pour les fluides *incolores*, sous la réserve que ν reste compris dans l'intervalle des fréquences *optiques* (visibles).

(³) L'écart systématique pourrait provenir en partie du fait que les densités réelles des gaz, même sous faible pression, sont toujours *supérieures* à leurs densités théoriques. *Voir*, par exemple, H. Fousse, *Diplôme d'Études supérieures*, Nancy, 1957.

(⁴) Cette identité serait la définition *de fait* d'une dispersion « normale », notion *limite* (comme beaucoup d'autres).

(⁴) Il convient de noter que le « volume d'une liaison » doit inclure à la fois certains électrons et une *partie* des « volumes atomiques » propres de chacun des deux atomes associés. Par exemple, la réfractivité de C—C doit valoir pratiquement 1,210 (λ = 589 mμ) *moitié* de la valeur « atomique » (2,42) admise depuis longtemps pour l'atome C.

Les avantages de ce changement de point de vue avaient été pris en considération par l'auteur il y a une vingtaine d'années au cours de ses recherches sur les rotativités (H. Fousse, *loc. cit.*). Entre temps, plusieurs physicochimistes ont développé la question pour les réfractivités. D'autre part, MM. Gallais et Voigt ont entrepris récemment des travaux chimiques importants en vue d'établir une « systématique » des pouvoirs rotatoires magnétiques « de valence ». Leurs résultats conduisent à prévoir et à *limiter* les valeurs de l'*indice de réfraction n* des composés faisant partie d'une même série organique, comme l'auteur l'avait déjà fait remarquer pour les carbures d'hydrogène saturés.

Cette systématique rendra certainement de précieux services aux chimistes; son seul inconvénient est d'exiger que les corps puissent se présenter *à* 20° sous la forme *liquide*.

(⁵) Par raison d'homogénéité, le coefficient k a les dimensions du *rapport* d'une charge électrique à une masse. Dans l'hypothèse élémentaire où les particules mobiles seraient exclusivement des *électrons* dont les mouvements se trouveraient « perturbés » de manière identique par le champ extérieur $\mathcal{H}$, k serait simplement le coefficient de Larmor : $k = (1/2\pi)(e/m) = 0{,}282.10^7$ u. é. m.

Pour des *gaz* (peu comprimés), les expressions de Δ et Ω se réduiraient pratiquement l'une et l'autre à la formule classique de H. Becquerel :

$$\Lambda = \Omega = \frac{1}{2}\frac{e}{mc}\nu\frac{dn}{d\nu} = 0{,}295.10^{-3}\nu\frac{dn}{d\nu} \quad (\text{rad}).$$

Les résultats expérimentaux (en particulier ceux de L. R. Ingersoll pour le *néon*), ne paraissent pas toujours compatibles avec l'hypothèse élémentaire selon laquelle k serait un coefficient « universel », indépendant de ν, et suggèrent de remplacer le produit $k\,(d\mathrm{R}/d\nu)$ par une *somme* telle que $\sum k_j\,d\mathrm{R}/d\nu$; dans ces conditions k pourrait dépendre de la *fréquence* ν par l'intermédiaire des coefficients k_j.

(⁷) *L'eau ferait exception* : le nombre le plus récent donné pour la vapeur (Ingersoll) conduirait à un rapport 1293 des Λ qui se rapprocherait du rapport 1242 des densités. Or, on sait depuis longtemps que le pouvoir rotatoire *spécifique* [Λ] de l'eau *liquide* (*a fortiori* la *rotativité*), *croît* avec la température, contrairement à ceux de tous les autres liquides. Les mesures de C. Fert, en particulier, ont pu être interprétées numériquement par l'auteur en traitant l'eau *liquide* comme un mélange de molécules V, identiques à celles de la vapeur, et de molécules P, de rotativité plus *faible*, la proportion des premières augmentant avec la température. Le comportement magnéto-optique de l'eau n'est qu'un exemple particulier des *anomalies* que présentent la plupart des propriétés physiques du liquide (sa *densité* elle-même a, comparativement, une grandeur exceptionnelle).

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES GROUPES. — *Idéaux d'un demi-groupe* D *associés à certaines relations d'équivalence.* Note de M. **Roger Desq**, présentée par M. Gaston Julia.

Cette Note a pour objet l'étude des idéaux de D qui se rattachent aux équivalences L_H et ${}_HL$ introduites dans une Note précédente. Nous conservons les mêmes notations et nous numérotons les énoncés à la suite.

Un complexe H sera dit *totalement net* si $\mathcal{W}_H = O$. Un complexe totalement net est évidemment net; pour les sous-demi-groupes il y a équivalence entre ces deux propriétés. On définit dans D une équivalence ${}_HL$ symétrique de L_H en posant

$$x \equiv x' \,({}_HL) \quad \Leftrightarrow \quad (y, x) \equiv (y, x')\,(\mathcal{L}_H), \qquad \forall\, y \in D.$$

Si $L_H = {}_HL = L$, L est une équivalence régulière, D/L est un demi-groupe. Si $\overline{\overline{W}}_H \neq O$, $\overline{\overline{W}}_H$ est une classe modulo L_H donc modulo L; cette classe est un élément permis à droite dans D/L. Si $\overline{\overline{W}}_H \neq O$ et ${}_H\overline{\overline{W}} \neq O$, ces deux classes coïncident car l'une est un élément permis à droite, l'autre à gauche.

H sera dit L-*symétrique* si ${}_HL = L_H = L$ et si ${}_H\overline{\overline{W}} = \overline{\overline{W}}_H = \overline{\overline{W}}$.

Théorème 13. — *Soit* S *un sous-demi-groupe* L-*symétrique et semi-fort.*

a. Si S *est net,* D/L *est un groupe.*

b. Si S *n'est pas net,* D/L *est un pseudo-groupe* (¹).

Soit H un complexe semi-fort, L-symétrique, contenu dans D^3, tel que $H \cap \overline{\overline{W}} = O$: *alors* H *est saturé dans* D^3 *pour* L.

En effet, soit $xyz \equiv h$ (L), $h = pqr$ puisque $H \subseteq D^3$.

Il existe u, v avec $huv = pqruv \in H$,, $xyz \equiv pqr$ (L) donne

$$(xyz, v) \equiv (pqr, v)\,(\mathcal{L}_H), \qquad \text{d'où} \qquad xyzuv \in H.$$

$$pqr \in H, \qquad pqruv \in H \qquad \text{et H semi-fort à gauche} \quad \Rightarrow \quad (p, ruv) \equiv (p, r)\,(\mathcal{L}_H).$$

($\mathcal{L}_H$) étant régulière à droite dans $\mathcal{D}$ on a

$$(pqr, pqruv) \equiv (pqr, pqr)\,(\mathcal{L}_H),$$

$$xyz \equiv pqr(L) \quad \Rightarrow \quad (pqr, pqr) \equiv (xyz, pqr) \equiv (pqr, pqruv) \equiv (xyz, pqruv)\,(\mathcal{L}_H).$$

(L) étant régulière, on a

$$xyzuv \equiv pqruv\,(L), \qquad \text{d'où} \qquad (xyz, xyz) \equiv (xyz, xyzuv)\,(\mathcal{L}_H).$$

$$H \cap \overline{\overline{W}} = O \quad \Rightarrow \quad (x, z) \equiv (x, zuv)\,(\mathcal{L}_H);$$

or $xyzuv \in H$, donc $xyz \in H$; H est bien saturé dans D^3 pour L.

Corollaire. — *Avec les hypothèses précédentes, le saturé* S *de* H *dans* D *est semi-fort et* L-*symétrique.*

Théorème 14. — *Soit* H *un complexe semi-fort,* L-*symétrique, totalement net.* $F = D/L$ *est un groupe si et seulement si* $K = H \cap D^3$ *est inclus dans une seule classe modulo* L. *Alors* K *est un complexe fort dans* D^2, *saturé dans* D^3 *pour* L.

H n'est plus supposé totalement net. Nous poserons $\overline{W}_{\text{II}} = {}_{\text{II}}\overline{W} = \overline{W}$; N'_d sera l'ensemble des $X \in F$ tels que $XY = \overline{W}$ entraîne $Y = \overline{W}$; $N' = N'_d \cap N'_g$.

Théorème 15. — *Soit* H *un complexe semi-fort,* L-*symétrique, tel qu'on ait* $(K, K) \cap \mathcal{W}_{\text{II}} = \emptyset$, $K = H \cap D^3$ *étant inclus dans une classe modulo* L. *Alors si* N' *est non vide, c'est un groupe.*

L'étude précédente a mis en évidence les idéaux à droite de D, $\overline{W}_{\text{II}}$ que nous allons essayer de caractériser.

Définition. — Un idéal à droite $\mathcal{M}$ est dit D^2-*fermé à droite* s'il existe un complexe H tel que $\mathcal{M} = H^{\cdot}.\,D^2$.

On sait que ces idéaux sont caractérisés par la relation $m = mD^{2\cdot}.\,D^2$ ([2]) $H^{\cdot}.D^2 = (H^{\cdot}.D)^{\cdot}.D$ donc tout idéal D^2-fermé à droite est fermé à droite.

Théorème 16. — *Pour que l'idéal à droite* $|A)$ *engendré par un complexe* A *soit* D^2-*fermé à droite il faut et il suffit qu'on ait* $AD^{2\cdot}.\,D^2 \subseteq A \cup AD$.

La condition est nécessaire car :

$$A \subseteq |A) = A \cup AD \Rightarrow AD^2 \subseteq |A)\, D^2 \Rightarrow AD^{2\cdot}.\,D^2 \subseteq |A)\, D^{2\cdot}.\,D^2 = |A).$$

La condition est suffisante car on a toujours $X \subseteq XD^{2\cdot}.\,D^2$ et

$$|A)\, D^{2\cdot}.\,D^2 = \{(A \cup AD)\, D^{2\cdot}.\,D^2\} = (AD^2 \cup AD^3)^{\cdot}.\,D^2 = (AD^{2\cdot}.\,D^2) \subseteq |A).$$

Définition. — $\overline{W}_{\text{II}}$ sera appelé L-*résidu à droite* de H. Si $\overline{W}_{\text{II}} = {}_{\text{II}}\overline{W} = \overline{W}$, H sera dit L-équirésiduel, $\overline{W}$ étant son L-résidu.

Théorème 17. — *Pour qu'un idéal à droite* X *soit* L-*résidu à droite d'un complexe il faut et il suffit qu'il soit* D^2-*fermé à droite.*

Pour que deux complexes H et H′ aient même L-résidu à droite il faut et il suffit qu'on ait $(D - H)^{\cdot}.\,D^2 = (D - H')^{\cdot}.\,D^2$ ou encore $D - H \equiv D - H' \ ({}_{D^2}\mathcal{M})$ ([2]). On en déduit que les classes des complexes ayant même L-résidu à droite ont un élément maximal; pour X donné c'est $H = D - XD^2$. On sait également que ces classes sont convexes.

Théorème 18. — *Si pour un idéal à droite* X *il existe un complexe* A *de* D *avec* $X^{\cdot}.\,A = X$, X *est* D^2-*fermé à droite.*

Si dans l'ensemble $\mathfrak{T}^*$ des idéaux à droite nous considérons la relation d'équivalence $m \equiv m' \ (\mathcal{M}_{D^2}) \Leftrightarrow mD^2 = m'\,D^2$, nous savons ([2]) que les idéaux D^2-fermés à droite sont les plus grands éléments des classes modulo $\mathcal{M}_{D^2}$. Pour que tous les éléments de $\mathfrak{T}^*$ soient D^2-fermés à droite, il faut et il suffit que toute classe modulo $\mathcal{M}_{D^2}$ ne contienne qu'un élément,

c'est-à-dire que $mD^2 = m'D^2 \Rightarrow m = m'$; ceci étant équivalent au fait que dans le demi-groupe multiplicatif $\mathfrak{T}^*$, D soit simplifiable à droite, on a

THÉORÈME 19. — *Pour que dans un demi-groupe* D *tous les idéaux à droite soient* D^2-*fermés à droite il faut et il suffit qu'ils soient fermés à droite.*

LEMME. — D *étant un demi-groupe, pour que* D^3 *soit simple à droite (c'est-à-dire sans idéal à droite propre) il faut et il suffit que tout idéal à droite non vide de* D *contienne* D^3 ([4]).

THÉORÈME 20. — *Pour que* D^3 *soit simple à droite il faut et il suffit que* D *soit sans idéaux* D^2-*fermés à droite.*

Condition nécessaire. — Si M est un idéal D^2-fermé à droite on a $M = MD^2 \cdot . D^2$, mais MD^2 est un idéal à droite de D, donc d'après le lemme $D^3 \subseteq MD^2$ comme on a également $MD^2 \subseteq D^3$; il en résulte que $M = D^3 \cdot . D^2 = D$.

Condition suffisante. — Supposons qu'il existe un idéal à droite N avec $D^3 \nsubseteq N$, posons $N_3 = N \cap D^3$ et considérons $\overline{W}_{D-N_3}$.

$\overline{W}_{D-N_3} \neq \emptyset$ car $ND^2 \subseteq N_3 \Rightarrow N \subseteq \overline{W}_{D-N_3}$.

$\overline{W}_{D-N_3} \neq D$ car il existe au moins un élément abc de D^3 n'appartenant pas à N_3; $abc \in D - N_3 \Rightarrow a \notin \overline{W}_{D-N_3}$.

On sait que si X est un idéal bilatère la condition $X \cdot . D = X \cdot . D = X$ est équivalente à l'existence d'un complexe H équirésiduel admettant X pour résidu et pour résidu bilatère ([3]). H est de plus L-équirésiduel et admet X pour L-résidu.

(*) Séance du 12 mars 1962.
([1]) P. DUBREIL, *Mém. Acad. Sc.*, 63, 1941, p. 1-52.
([2]) P. DUBREIL, *Bull. Soc. math. Fr.*, 81, 1953, p. 289-306.
([3]) R. CROISOT, *J. Math. pures et appl.*, 36, 1957, p. 373-417.
([4]) THIERRIN, *Comm. Math. Helv.*, 30, 1956, p. 211-223.

ESPACES TOPOLOGIQUES. — *Sur le prolongement des fonctionnelles linéaires dans les espaces vectoriels pseudo-topologiques.* Note (*) de MM. **Ciprian Foias** et **Georges Marinescu**, présentée par M. Jean Leray.

On donne une condition nécessaire et suffisante pour qu'une réunion pseudo-topologique d'espaces localement convexes soit séparée par son dual. Par un contre-exemple on démontre que cette condition n'est pas toujours satisfaite.

1. L'un des auteurs a défini les espaces polynormés [1] et, plus généralement, les réunions pseudo-topologiques d'espaces vectoriels localement convexes [2] et a montré que ces structures s'introduisent, d'une façon naturelle, dans l'étude des opérations linéaires. J. Mikusinski [4] utilise les espaces polynormés pour définir les distributions à valeurs opérateurs. La définition des espaces à bornés, donnée par L. Waelbroeck [5], [6], équivaut à la définition des espaces polynormés.

Le problème se pose de construire pour ces espaces une théorie satisfaisante de la dualité et, en particulier, de savoir si l'on peut leur étendre le théorème de Hahn-Banach. L. Waelbroeck [7] a donné un exemple d'espace polynormé non complet qui n'admet pas de fonctionnelle linéaire et continue non identiquement nulle. Cet espace ne peut pas être complété.

Nous allons donner ici une condition nécessaire et suffisante pour qu'une réunion pseudo-topologique soit séparée par son dual. Nous construisons aussi un exemple d'espace polynormé complet (que nous avons trouvé avant de connaître la Note de L. Waelbroeck) sans fonctionnelle linéaire continue.

2. Soit E un espace vectoriel, réunion d'une famille de sous-espaces vectoriels $E_\alpha (\alpha \in \mathfrak{A})$, munis de structures topologiques. Nous disons que E est la réunion pseudo-topologique des espaces E_α si, pour chaque α', $\alpha'' \in \mathfrak{A}$, il existe $\alpha \in \mathfrak{A}$ tel que $E_{\alpha'} \cup E_{\alpha''} \subset E_\alpha$ et que les topologies de $E_{\alpha'}$ et $E_{\alpha''}$, soient plus fines que celles induites par E_α.

Dans cette Note, nous supposerons que les E_α sont localement convexes. En particulier, si les E_α sont des espaces normés, nous disons que E est un espace polynormé. Sa structure est alors caractérisée par une famille dirigée de normes généralisées (qui ont toutes les propriétés des normes. sauf celle d'être toujours finies).

La réunion pseudo-topologique E est complète, par définition, si les E_α sont complets.

L'application linéaire T de la réunion pseudo-topologique E dans un espace vectoriel topologique est appelée continue si ses restrictions aux espaces E_α sont continues.

Soient maintenant E^* le dual algébrique de E (l'espace de toutes les fonctionnelles linéaires définies sur E) et $E'_\alpha (\alpha \in \mathfrak{A})$ les duals topologiques

des espaces E_α. Soient encore $F_\alpha = E'_\alpha \cap E^\star$. Le dual (pseudo-topologique) de E est l'espace $E' = \bigcap_\alpha F_\alpha$.

THÉORÈME 1. — *Le dual* E' *de* E *sépare* E *si et seulement si* E' *est dense dans chaque* E'_α, *muni de la topologie faible de dual de* E_α.

Démonstration. — Soit $e_0 \in E$, $e_0 \in E_{\alpha_0}$, $e_0 \neq 0$; il existe $e'_0 \in E'_{\alpha_0}$, tel que $e'_0(e_0) \neq 0$.

Si E' est dense dans E'_{α_0} muni de la topologie faible, alors dans le voisinage

$$\left\{ f' \in E'_{\alpha_0} \,\middle|\, |f'(e_0) - e'_0(e_0)| < \frac{1}{2} |e'_0(e_0)| \right\},$$

il existe au moins un élément $f' \in E'$; si $f'(e_0) = 0$, on aurait

$$|e'_0(e_0)| < \frac{1}{2} |e'_0(e_0)|,$$

ce qui est impossible.

La condition est donc suffisante. Elle est aussi nécessaire. En effet, soit α un élément fixe de $\mathfrak{A}$ et soit F l'adhérence de E' dans E'_α, muni de la topologie faible de dual de E_α. Désignons par $F^\perp$ l'ensemble des éléments $e \in E_\alpha$, tels que $f'(e) = 0$ pour chaque $f' \in F$. On sait que $(F^\perp)^\perp = F$.

En particulier, si $e \in F^\perp$, on a $e'(e) = 0$ pour chaque $e' \in E'$, car $E' \subset F$; mais si E' sépare E, on doit avoir $e = 0$, donc $F^\perp = \{0\}$. D'autre part, $\{0\}^\perp = E'_\alpha$, d'où $F = E'_\alpha$ et le théorème 1 est démontré.

3. Considérons le cas particulier où E est la réunion d'une famille dénombrable d'espaces localement convexes bornologiques E_n, tels que $E_n \subset E_{n+1}$ et que la topologie de E_n soit celle induite par E_{n+1}. On sait que dans ce cas on peut munir E d'une topologie localement convexe bornologique (la limite inductive stricte des topologies des E_n), qui induit sur chaque E_n sa topologie initiale et dans laquelle les ensembles bornés sont précisément les ensembles bornés des E_n. Les fonctionnelles linéaires et continues sur E topologique sont alors les fonctionnelles linéaires, bornées sur les parties bornées de E, donc continues sur chaque E_n. Elles coïncident avec les fonctionnelles linéaires et continues dans la structure pseudo-topologique, donc on peut appliquer à ces dernières fonctionnelles le théorème de Hahn-Banach.

4. Soient L l'espace des fonctions sommables, définies sur le segment [0, 1] et $\mathcal{C}$ l'ensemble des éléments $g \in L$ qui satisfont à la condition suivante :

($\star$) *pour chaque* $\varepsilon > 0$, *l'ensemble* $(0, \varepsilon) \cap \{t \mid g(t) \neq 0\}$ *est de mesure positive.*

Soient, pour $f \in L$ et $g \in \mathcal{C}$,

$$g \star f = \int_0^x g(x - t) f(t)\, dt, \tag{1}$$

$$\|f\|_g = \|f \star g\|_L. \tag{2}$$

On peut démontrer que l'expression (2) est une norme sur L, satisfaisant aux conditions suivantes :

1° $\|f\|_{g_1\star g_2} \leq C_1 \|f\|_{g_1}$, $\|f\|_{g_1\star g_2} \leq C_2 \|f\|_{g_2}$.

2° Si $\|f_n\|_{g\star h} \to 0$ pour $n \to \infty$ et $\|f_n - f_m\|_g \to 0$ pour $n, m \to \infty$, alors aussi $\|f_n\|_g \to 0$.

3° $\|f_1 \star f_2\|_{g\star h} \leq C \|f_1\|_g \|f_2\|_h$.

Désignons, pour chaque $g \in \mathcal{L}$, par E_g le complété de L par rapport à la norme (2) et soit E la réunion des espaces E_g. On en obtient une réunion pseudo-topologique d'espaces de Banach, qui est en même temps une algèbre aux bornés.

Nous donnerons ailleurs la démonstration du

THÉORÈME 2. — *L'unique fonctionnelle linéaire et continue sur* E (*c'est-à-dire sur chaque* E_g) *est la fonctionnelle identiquement nulle.*

En outre, on a la proposition suivante :

Si $g \in \mathcal{L}$, *l'ensemble* $g \star$ L *des éléments* $g \star f$, *où* $f \in$ L, *est dense dans* L.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) G. MARINESCU, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1693.
(2) G. MARINESCU, *Rev. Math. pures et appl.*, 2, 1957, p. 413-471.
(3) G. MARINESCU, *Bull. Math. Soc. Sc. Math. et Phys. R.P.R.*, 2, (50), n° 1, 1958, p. 49-54.
(4) J. MIKUSINSKI, *Studia Math.*, 19, 1960, p. 251-285.
(5) L. WAELBROECK, *Académie de Belgique, Mémoires de la classe des Sciences*, 31, 1960.
(6) L. WAELBROECK, *Colloque sur l'Analyse fonctionnelle*, Louvain, 1960, p. 51-55.
(7) L. WAELBROECK, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2827.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Le « principe du maximum » pour les systèmes optimaux linéaires à retardement.* Note (*) de M. **Aristide Halanay**, présentée par M. Paul Montel.

Pour les systèmes linéaires à retardement on prouve que le « principe du maximum » représente une condition nécessaire et suffisante d'optimalité.

1. On considère le problème suivant. Soit le système

$$\dot{x}(t) = \int_{-\infty}^{0} x(t+s)\, d_s \eta(t, s) + u(t)\, \mathrm{M}(t), \tag{1}$$

où x, u sont des vecteurs ligne et la matrice $\eta(t, s)$ satisfait aux conditions :

(a) $\eta(t, s)$ est définie pour $t \geq 0$, $-\infty < s < \infty$, $\eta(t, s) \equiv 0$ pour $s \geq 0$;

(b) il existe $\tau_{ij} > 0$, $\mathrm{V}_{ij}(t) > 0$, bornées pour $t \geq 0$ telles que

$$\eta_{ij}(t, s) \equiv \eta_{ij}(t, -\tau_{ij}(t)) \equiv 0 \qquad \text{pour} \quad s \leq -\tau_{ij}(t),$$

$\bigvee_{s=-\tau_{ij}(t)}^{0} \eta_{ij}(t, s) \leq \mathrm{V}_{ij}(t)$ où $\bigvee_{s=\alpha}^{\beta} f$ est la variation totale de f sur $[\alpha, \beta]$.

(c) $\eta(t, s)$ est continue par rapport à t, uniformément par rapport à s.

Soit $\tau = \sup \tau_{ij}(t)$.

On donne la fonction φ sur $[\mathrm{T}_0 - \tau, \mathrm{T}_0]$ et un moment T et l'on pose le problème de déterminer une fonction $u(t)$ continue dans $[\mathrm{T}_0, \mathrm{T}]$ à l'exception peut-être d'un ensemble fini de points où les limites à gauche et à droite existent, à valeurs dans un ensemble donné U de telle manière que $\mathrm{S} = x(\mathrm{T})c$ soit minimale; $x(t)$ est la solution du système (1) qui coïncide avec φ sur $[\mathrm{T}_0 - \tau, \mathrm{T}_0]$.

Pour résoudre ce problème, nous allons utiliser la méthode de L. I. Rozonoer (1).

2. Soit $\psi(t)$ la fonction définie pour $t < \mathrm{T}$ par les conditions $\psi(\mathrm{T}) = -c$, $\psi(t) \equiv 0$ pour $t > \mathrm{T}$,

$$\psi(t) + \int_{-\infty}^{0} \eta(t - \gamma, \gamma)\, \psi(t - \gamma)\, d\gamma = \mathrm{Cte}.$$

La dernière équation peut être écrite sous la forme

$$\psi(t) + \int_{t}^{\infty} \eta(\sigma, t - \sigma)\, \psi(\sigma)\, d\sigma = \mathrm{Cte}.$$

Si l'on tient compte des conditions imposées à ψ, on obtient

$$\psi(t) + \int_{t}^{\mathrm{T}} \eta(\sigma, t - \sigma)\, \psi(\sigma)\, d\sigma = -c. \tag{2}$$

C'est une équation de Volterra qui permet de déterminer complètement la fonction ψ.

Soient $u(t)$ et $v(t)$ deux fonctions de la classe considérée, $x(t)$ et $y(t)$ les solutions correspondantes de l'équation (1). On a

$$\int_{T_0}^{T} [\dot{y}(t) - \dot{x}(t)]\psi(t)\,dt = [y(T) - x(T)]\psi(T) - \int_{T_0}^{T} [y(t) - x(t)]\,d\psi(t),$$

puisque $x(T_0) = y(T_0)$.

D'autre part,

$$\begin{aligned}\int_{T_0}^{T} [\dot{y}(t) - \dot{x}(t)]\,\psi(t)\,dt &= \int_{T_0}^{T}\Big[\int_{-\infty}^{0} y(t+s)\,d_s\eta(t, s) + v(t)\,M(t)\\ &\qquad - \int_{-\infty}^{0} x(t+s)\,d_s\eta(t, s) - u(t)\,M(t)\Big]\psi(t)\,dt\\ &= \int_{T_0}^{T}\Big[\int_{-\infty}^{0} (y(t+s) - x(t+s))\,d_s\eta(t, s)\Big]\psi(t)\,dt\\ &\quad + \int_{T_0}^{T} [v(t) - u(t)]\,M(t)\,\psi(t)\,dt.\end{aligned}$$

Donc

$$\begin{aligned}&-y(T)\,c + x(T)\,c - \int_{T_0}^{T} [y(t) - x(t)]\,d\psi(t)\\ &= \int_{T_0}^{T}\Big[\int_{-\infty}^{0} (y(t+s) - x(t+s))\,d_s\eta(t, s)\Big]\psi(t)\,dt + \int_{T_0}^{T} [v(t) - u(t)]\,M(t)\,\psi(t)\,dt.\end{aligned}$$

Mais

$$\begin{aligned}&\int_{T_0}^{T}\Big[\int_{-\infty}^{0} (y(t+s) - x(t+s))\,d_s\eta(t, s)\Big]\psi(t)\,dt\\ &= \int_{T_0}^{T}\Big[\int_{-\infty}^{t} (y(\sigma) - x(\sigma))\,d_\sigma\eta(t, \sigma - t)\Big]\psi(t)\,dt\\ &= \int_{-\infty}^{T_0} [y(\sigma) - x(\sigma)]\,d_\sigma\int_{T_0}^{T} \eta(t, \sigma - t)\,\psi(t)\,dt\\ &\quad + \int_{T_0}^{T} [y(\sigma) - x(\sigma)]\,d_\sigma\int_{\sigma}^{T} \eta(\alpha, \sigma - \alpha)\,\psi(\alpha)\,d\alpha.\end{aligned}$$

Si l'on tient compte de ce que $y(\sigma) - x(\sigma) \equiv 0$ pour $\sigma \leqq T_0$, on a

$$\begin{aligned}y(T)\,c - x(T)\,c &= -\int_{T_0}^{T} [y(t) - x(t)]\,d\Big[\psi(t) + \int_{t}^{T} \eta(\alpha, t - \alpha)\,\psi(\alpha)\,d\alpha\Big]\\ &\quad - \int_{T_0}^{T} [v(t) - u(t)]\,M(t)\,\psi(t)\,dt.\end{aligned}$$

La fonction ψ vérifie l'équation (2), donc

$$y(T)\,c - x(T)\,c = -\int_{T_0}^{T} [v(t) - u(t)]\,M(t)\,\psi(t)\,dt.$$

Soit

$$K(t, u) = u M(t) \psi(t), \qquad L(t) = \sup_{u \in U} K(t, u).$$

Théorème. — *Si* $u(t)$ *est optimale, alors* $K(t, u(t)) \equiv L(t)$ et *réciproquement, si, pour une fonction admise,* $u(t)$ *on a* $K(t, u(t)) \equiv L(t)$, $u(t)$ *est optimale.*

Démonstration. — Si $K(t, u(t)) \equiv L(t)$, alors pour toute autre fonction admise $v(t)$ on a $K(t, v(t)) \leqq K(t, u(t))$, donc

$$\int_{T_0}^{T} (u(t) - v(t)) M(t) \psi(t) \, dt \geqq 0, \qquad \text{c'est-à-dire} \quad y(T) c \geqq x(T) c$$

et la fonction u est optimale. Soit $u(t)$ optimale et supposons que au point t^* on ait $K(t^*, u(t^*)) < L(t^*)$; alors il y a $u^* \in U$ tel que $K(t^*, u(t^*)) < K(t^*, u^*)$.

On peut trouver un intervalle $[t_1, t_2]$ contenant t^* tel que pour $t \in [t_1, t_2]$, $K(t, u(t)) < K(t, u^*)$. Choisissons $v(t)$ égale à $u(t)$ à l'extérieur de $[t_1, t_2]$ et à u^* dans cet intervalle. Alors

$$\int_{T_0}^{T} [u(t) - v(t)] M(t) \psi(t) \, dt = \int_{t_1}^{t_2} [u(t) - u^*] M(t) \psi(t) \, dt$$
$$= \int_{t_1}^{t_2} \{ K(t, u(t)) - K(t, u^*) \} \, dt < 0,$$

c'est-à-dire $y(T) c < x(T) c$ et $u(t)$ ne serait pas optimale. Le théorème est prouvé.

3. Dans le cas particulier du système

$$\dot{x}(t) = A(t) x(t) + B(t) x(t - \tau) + M(t) u(t)$$

(x, u sont des vecteurs colonne), le système adjoint est

$$\dot{\psi}(t) = -\psi(t) A(t) - \psi(t + \tau) B(t + \tau).$$

Dans ce cas la nécessité de la condition du théorème peut être déduite du théorème général de G. Kharatichvili [2].

(*) Séance du 19 mars 1962.

[1] L. I. Rozonoer, *Automatika i Telemechanika*, 20, n° 10, 1959, p. 1320-1334.

[2] L. S. Pontryaguine, V. G. Boltyanski, R. V. Gamkrelidze et E. F. Michtschenko, *Théorie mathématique des processus optimaux*, Moscou, 1961, chap. 4, § 27, p. 236-250.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur la réciproque d'un théorème de G. W. Mackey.* Note (*) de M. **Alain Guichardet**, présentée par M. Gaston Julia.

Soit G un groupe localement compact séparable, produit semi-direct d'un sous-groupe fermé distingué G_1 de type I par un sous-groupe fermé G_0 dont tous les sous-groupes fermés sont de type I; il résulte de ([1]) (th. 9.1) que si le produit semi-direct est « régulier », G est de type I; on démontre ici une réciproque sous des hypothèses légèrement différentes.

Le sous-groupe G_0 est seulement supposé *fermé*; on notera (a, b) un élément quelconque de G avec $a \in G_0$, $b \in G_1$ et $(a, b)(a', b') = (aa', b.ab')$; on notera e_0 et e_1 les éléments neutres de G_0 et G_1 et A la C*-algèbre de G; enfin pour tout $a \in G_0$ on notera $\chi \to a\chi$ l'homéomorphisme correspondant de $\hat{G}_1$ où

$$a\chi(b) = \chi(a^{-1}b).$$

Soit T une trajectoire de G_0 dans $\hat{G}_1$; d'après ([1]) (th. 8.4) on obtient toute représentation irréductible π de G telle que la classe de mesure sur $\hat{G}_1$ associée soit concentrée sur T de la façon suivante : soient χ un élément de T, H_1 son espace, S son stabilisateur dans G_0, ρ une représentation irréductible de S dans un espace H_2, π^0 la représentation de $S.G_1$ dans $H_1 \otimes H_2$ définie par

$$\pi^0(a, b) = \chi(b) \otimes \rho(a);$$

la représentation π de G induite par π^0 répond à la question. Supposons S *distingué*; notons $\dot{a}$ l'image canonique d'un élément quelconque a de G_0 dans G_0/S, $d\dot{a}$ la mesure de Haar à gauche et Δ la fonction modulaire sur G_0/S; on peut réaliser π dans l'espace hilbertien K des applications boréliennes F de G_0 dans $H_1 \otimes H_2$ vérifiant :

— $F(a'a) = (I \otimes \rho(a'))F(a)$ pour $a' \in S$;

— la fonction $a \to \| F(a) \|$ est de carré intégrable pour $d\dot{a}$ par la formule

$$(\pi(a, b)F(a') = \Delta(\dot{a})^{\frac{1}{2}}(\chi(a'b) \otimes I)F(a'a).$$

Notons $\tilde{H}_2$ et $\tilde{\rho}$ les éléments analogues à K et π, obtenus en remplaçant G_1 par $\{e_1\}$; pour tout $X \in H_1$ et tout $L \in \tilde{H}_2$, l'application

$$a \to F(a) = X \otimes L(a)$$

est un élément de K et l'on a

$$(\pi(a, b)F)(a') = \chi(a'b)X \otimes (\tilde{\rho}(a)L)(a'),$$
$$(\pi(a, b)F \mid F) = \int \varphi(a'b)((\tilde{\rho}(a)L)(a') \mid L(a'))\,d\dot{a}',$$

où φ est la fonction de type positif sur G_1 associée à χ et à X.

Lemme 1. — *Soient* T *et* T′ *deux trajectoires telles que* $T' \subset \overline{T}$, χ *et* χ' *des éléments de* T *et* T′ ; *on suppose que* χ *et* χ' *ont un même stabilisateur* S *dans* G_0 *et qu'il est central*; *soient* ρ *une représentation irréductible de* S *et* π *et* π' *les représentations irréductibles de* G *obtenues à partir de* ρ *et de* χ *et* χ' ; *le noyau de* π *dans* A *est contenu dans celui de* π'.

Il suffit de montrer qu'une certaine fonction de type positif ψ' sur G associée à π' est limite uniforme sur tout compact de fonctions de type positif associées à π [([1]), th. 1.3]; on peut prendre

$$\psi'(a, b) = \int \varphi'(a'b)\,((\tilde{\rho}(a)\,L)(a') \mid L(a'))\,da',$$

où φ' est une fonction de type positif sur G_1 associée à χ' avec $\varphi'(e_1) = 1$ et $L \in \tilde{H}_2$.

Il existe des éléments a_n de G_0 tels que $a_n\chi \to \chi'$; pour tout n soit π_n^0 la représentation de $S.G_1$ définie par

$$\pi_n^0(a, b) = \pi^0((a_n, e_1)^{-1}(a.\,b)(a_n, e_1)) = \chi(a_n^{-1}b) \otimes \rho(a)$$

puisque S est central; on sait que la représentation π_n de G induite par π_n^0 est équivalente à π; on peut réaliser π_n dans K par la formule

$$(\pi_n(a, b)\,F)(a') = \Delta(a)^{\frac{1}{2}}\,(a_n\chi(a'b) \otimes I)\,F(a'a).$$

Il existe des fonctions de type positif φ_i associées à certaines $a_n\chi$ convergeant vers φ' uniformément sur tout compact; on obtient alors une fonction de type positif sur G associée à π en posant

$$\psi_i(a, b) = \int \varphi_i(a'b)\,((\tilde{\rho}(a)\,L)(a') \mid L(a'))\,da'.$$

Soient $\varepsilon > 0$, C_0 et C_1 des compacts dans G_0 et G_1 ; pour tout compact C dans G_0/S on a

$$|\psi'(a, b) - \psi_i(a, b)| \leqq \int |\varphi'(a'b) - \varphi_i(a'b)|\,.\,\|(\tilde{\rho}(a)\,L)(a')\|\,.\,\|L(a')\|\,da'$$

$$\leqq \sup_{a' \in C} |\varphi'(a'b) - \varphi_i(a'b)|\,.\,\|L\|^2 + 2\,\|L\|\left(\int_{G_0/S - C} \|L(a')\|^2\,da'\right)^{\frac{1}{2}}.$$

On peut choisir C pour que le deuxième terme soit $\leqq \varepsilon/2$; soit $\tilde{C}$ un compact de G_0 dont l'image canonique dans G_0/S contienne C; pour $a' \in \tilde{C}$ et $b \in C_1$, $a'b$ reste dans un compact fixe et l'on peut choisir i assez grand pour que le premier terme soit $\varepsilon/2$ pour tout $b \in C_1$ et tout a.

Proposition 1. — *On suppose que le stabilisateur dans* G_0 *de tout élément de* $\hat{G}_1$ *dont la trajectoire n'est pas ouverte relativement à son adhérence est un sous-groupe central de* G_0 ; *alors si* G *est de type* I, *le produit semi-direct est « régulier ».*

Montrons d'abord que deux trajectoires distinctes ont des adhérences distinctes; supposons donc $\overline{T} = \overline{T'}$ et montrons que $T = T'$; si l'une au

moins des trajectoires est ouverte relativement à $\overline{T}$, l'assertion est évidente; plaçons-nous donc dans le cas contraire, soient $\varkappa$ et $\varkappa'$ des éléments de T et T' et S et S' leurs stabilisateurs; $\varkappa'$ est limite d'éléments $a_n\varkappa$ ($a_n \in G_0$); si $a \in S$ on a $a_n^{-1} a a_n \in S$, $a a_n \varkappa = a_n \varkappa$, $a\varkappa' = \varkappa'$, $a \in S'$; on démontre de même que $S' \subset S$, donc $S = S'$; en vertu du lemme 1, si ρ est une représentation irréductible de S, les représentations de G obtenues au moyen de ρ et de $\varkappa$ et $\varkappa'$ ont même noyau dans A, donc sont équivalentes [([3]), th. 1], et $T = T'$.

Soit alors (O_n) une base dénombrable d'ouverts de $\hat{G}_1$ [([2]), corollaire du théorème 3.2]; posons $U_n = G_0 . O_n$; soient T et T' deux trajectoires distinctes; on peut supposer par exemple $\overline{T} \not\subset \overline{T}'$; alors T est contenue dans l'ouvert invariant $\hat{G}_1 - \overline{T}'$, lequel est réunion des U_n qu'il contient; il existe donc un n tel qu'on ait

$$T \subset U_n \quad \text{et} \quad T' \not\subset U_n.$$

(*) Séance du 19 mars 1962.

([1]) J. M. G. FELL, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 94, 1960, p. 365-403.

([2]) J. M. G. FELL, *Illinois J. Math.*, 4, 1960, p. 221-230.

([3]) J. GLIMM, *Ann. Math.*, 73, 1961, p. 572-612.

([4]) G. W. MACKEY, *Acta Math.*, 99, 1958, p. 265-311.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Propriété limite de la dérivée transversale du potentiel de simple couche relatif au système parabolique.* Note (*) de M. **Adam Piskorek**, présentée par M. Jean Leray.

Soit un espace-temps de points (X, t), où $X = (x_1, \ldots, x_n)$ désigne un point variable de l'espace euclidien E^n à n dimensions $(n \geqq 2)$; t, la coordonnée du temps et $s = (s_1, \ldots, s_n)$ un vecteur d'un espace vectoriel réel R^n. On pose $s.\overrightarrow{YX} = \sum_{\nu=1}^{n} s_\nu (x_\nu - y_\nu)$.

Soit le système parabolique, au sens de Petrowsky [1], de $N \geqq 1$ équations aux dérivées partielles d'ordre $M \geqq 2$ aux N fonctions inconnues $u_1 (X, t), \ldots, u_N (X, t)$ de la forme

$$(1) \quad (\hat{\Psi} u)_\alpha = \sum_{\beta=1}^{N} \sum_{k=0}^{M} \sum_{j_1, \ldots, j_k = 1}^{n} A_{\alpha\beta}^{j_1 \ldots j_k}(X, t) \frac{\partial^k u_\beta}{\partial x_{j_1} \ldots \partial x_{j_k}} - \frac{\partial u_\alpha}{\partial t} = 0 \qquad (\alpha = 1, \ldots, N),$$

où l'on admet, sans restreindre la généralité, que

$$A_{\alpha\beta}^{j_1 \ldots j_k}(X, t) = A_{\alpha\beta}^{i_1 \ldots i_k}(X, t),$$

où la suite des indices $i_1, \ldots, i_k$ s'obtient par la transposition des indices $j_1, \ldots, j_k$.

Nous écrivons le système (1) sous la forme matricielle :

$$(1') \quad \hat{\Psi} u = \hat{A}\left(X, t, \frac{\partial}{\partial x}\right) u - \frac{\partial}{\partial t} E u = 0, \qquad E = \{ \delta_{\alpha\beta} \}_{\alpha,\beta=1,\ldots,N}, \qquad \delta_{\alpha\beta} = \begin{cases} = 1, & \alpha = \beta \\ = 0, & \alpha \neq \beta \end{cases}$$

où u désigne la colonne des N fonctions inconnues, c'est-à-dire : $u = \{ u_\beta (X, t) \}_{\beta=1,\ldots,N}$.

Supposons que les coefficients du système (1) sont continus et intégrables dans la couche $E^n \times [0, T]$ et vérifient les conditions

$$(2) \quad | A_{\alpha\beta}^{j_1 \ldots j_k}(X, t) - A_{\alpha\beta}^{j_1 \ldots j_k}(\bar{X}, t) | \leqq \text{Cte} | X\bar{X} |^h, \qquad \text{pour } k = 0, 1, \ldots, M-1;$$

$$(3) \quad | A_{\alpha\beta}^{j_1 \ldots j_M}(X, t) - A_{\alpha\beta}^{j_1 \ldots j_M}(\bar{X}, \bar{t}) | \leqq \text{Cte} \left(| X\bar{X} |^h + | t - \bar{t} |^{h'} \right);$$

où $| X\bar{X} |$ désigne la distance euclidienne de points X et $\bar{X}$ de l'espace $E^{(n)}$, $0 < h \leqq 1$, $0 < h' \leqq 1$.

M. W. Pogorzelski [2] a construit sous les hypothèses (2), (3), la matrice des solutions fondamentales $\Gamma (X, t; Y, \tau)$ du système (1) sous la forme

$$(4) \qquad \Gamma(X, t; Y, \tau) = W^{Y,\tau}(X, t; Y, \tau) + \tilde{W}(X, t; Y, \tau),$$

$$(5) \qquad \tilde{W}(X, t; Y, \tau) = \int_\tau^t \iiint_{E^n} W^{Z,\zeta}(X, t; Z, \zeta) \, \Phi(Z, \zeta; Y, \tau) \, dZ \, d\zeta,$$

$$(6) \qquad W^{Z,\zeta}(X, t; Y, \tau) = (2\pi)^{-n} \int_{R^n} \exp[(t - \tau) \, \mathfrak{A}(Z, \zeta, is)] \exp\left(is.\overrightarrow{YX}\right) ds_1 \ldots ds_n,$$

où la matrice

$$\mathfrak{A}(Z, \zeta, is) = \left\{ \sum_{j_1, \ldots, j_M = 1}^{n} A_{\alpha\beta}^{j_1 \ldots j_M}(Z, \zeta)(is_{j_1}) \ldots (is_{j_M}) \right\}_{\alpha, \beta = 1, \ldots, N}$$

correspond à la partie principale de la matrice $\hat{A}(Z, \zeta, \partial/\partial x)$, et la matrice $\Phi(X, t; Y, \tau)$ est une solution, donnée dans le travail ([2]), du système d'équations intégrales de Volterra sous la forme matricielle suivante :

$$(7) \qquad \Phi(X, t; Y, \tau) = \hat{\Psi} W^{(Y,\tau)}(X, t; Y, \tau) + \int_{\tau}^{t} \iiint_{E^{(n)}} \hat{\Psi} W^{(Z,\zeta)}(X, t; Z, \zeta)\, \Phi(Z, \zeta; Y, \tau)\, dZ\, d\zeta.$$

Soit dans l'espace $E^{(n)}$ une surface fermée S à $n - 1$ dimensions satisfaisant aux conditions de Liapounoff.

Définition. — Nous appelons potentiel de simple couche relatif au système (1) une colonne U (X, t) donnée par l'intégrale de surface :

$$(8) \qquad U(X, t) = \int_0^t \iint_S \Gamma(X, t; Q, \tau)\, \varphi(Q, \tau)\, dS_Q\, d\tau,$$

où les fonctions de la colonne $\varphi(Q, \tau) = \{\varphi_\beta(Q, \tau)\}_{\beta=1, \ldots, N}$, dite densité de simple couche, sont bornées et intégrables sur la surface cylindrique S × [0, T].

D'après les limitations démontrées dans le travail ([2]), les dérivées spatiales d'ordre M — 1 des éléments de la matrice $\Gamma(X, t; Y, \tau)$ sont à singularité forte relativement à l'intégrale de surface.

Donc ces dérivées du potentiel (8), en général, n'ont pas de limite si le point X tend vers un point P de la surface S. Cependant une certaine combinaison linéaire de ces dérivées d'ordre M — 1, proposée par M. W. Pogorzelski, appelée « dérivée transversale » d'ordre M — 1 relatif au système (1) et donnée par la formule

$$(9) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \left(D_{T_P}^{(M-1)} U(X, t)\right)_\alpha = \displaystyle\sum_{\beta=1}^{N} \sum_{j_1, \ldots, j_M = 1}^{n} A_{\alpha\beta}^{j_1 \ldots j_M}(X, t) \frac{\partial^{M-1} U_\beta(X, t)}{\partial x_{j_1} \ldots \partial x_{j_{M-1}}} \cos\left(x_{j_M}, \vec{n}_P\right) \\ \qquad (\alpha = 1, \ldots, N) \end{array} \right.$$

admet une limite, si X → P; $\left(x_{j_M}, \vec{n}_P\right)$ désigne l'angle que fait avec l'axe x_{j_M} la normale $\vec{n}_P$ dirigée vers le domaine, dans lequel est situé le point X, à la surface S au point P. C'est ce résultat que présente cette Note-ci.

Dans ce but, grâce à la formule (6), nous avons d'abord démontré, à l'aide de la formule d'Euler pour les fonctions homogènes, le lemme suivant :

Lemme fondamental. — *On a la décomposition suivante :*

$$(10) \qquad D_{T_P}^{(M-1)} \Gamma(X, t; Q, \tau) = -\frac{|XQ| \cos\left(\overrightarrow{QX}, \vec{n}_P\right)}{M(t - \tau)} W^{(Q,\tau)}(X, t; Q, \tau) + \left(D_{T_P}^{(M-1)} - \hat{D}_{T_P}^{(M-1)}\right) W^{(Q,\tau)}(X, t; Q, \tau) + D_{T_P}^{(M-1)} \tilde{W}(X, t; Q, \tau),$$

où, d'après la formule (9),

$$(9') \qquad \mathrm{D}_{\mathrm{T}_\mathrm{P}}^{(\mathrm{M}-1)} = \left\{ \sum_{j_1,\ldots,j_\mathrm{M}=1}^{n} \mathrm{A}_{\alpha\beta}^{j_1\ldots j_\mathrm{M}}(\mathrm{X},\, t)\, \frac{\partial^{\mathrm{M}-1}}{\partial x_{j_1}\ldots\partial x_{j_{\mathrm{M}-1}}} \cos\left(x_{j_\mathrm{M}},\, \vec{n}_\mathrm{P}\right) \right\}_{\alpha,\,\beta=1,\ldots,\mathrm{N}}$$

et $\grave{\mathrm{D}}_{\mathrm{T}_\mathrm{P}}^{(\mathrm{M}-1)}$ *est la matrice* $\mathrm{D}_{\mathrm{T}_\mathrm{P}}^{(\mathrm{M}-1)}$ *après la substitution* $\mathrm{X} = \mathrm{Q}$, $t = \tau$.

En vertu de la formule (10) et des propriétés de la transformation de Fourier (4) nous avons démontré, par une méthode qu'emploie le travail (3), le théorème suivant :

THÉORÈME. — *Si la densité* $\varphi(\mathrm{Q}, \tau)$ *est continue sur la surface* $\mathrm{S} \times [0, \mathrm{T}]$ *satisfaisant aux conditions de Liapounoff, alors la dérivée transversale d'ordre* M — 1 *du potentiel* (8) *possède la limite*

$$(11) \qquad \lim_{\mathrm{X}\to\mathrm{P}} \mathrm{D}_{\mathrm{T}_\mathrm{P}}^{\mathrm{M}-1}\, \mathrm{U}(\mathrm{X},\, t) = -\frac{1}{2}\varphi(\mathrm{P},\, t) + \int_0^t \iint_\mathrm{S} \mathrm{D}_{\mathrm{T}_\mathrm{P}}^{(\mathrm{M}-1)}\, \Gamma(\mathrm{P},\, t;\, \mathrm{Q},\, \tau)\, \varphi(\mathrm{Q},\, \tau)\, d\mathrm{S}_\mathrm{Q}\, d\tau$$

en tout point P *de la surface* S *pour* $0 < t \leq \mathrm{T}$, *où le point* X *tend vers le point* P *de la façon que la distance* $|\mathrm{XP_X}|$ *du point* X *de la surface* S *vérifie la condition*

$$\lim_{\mathrm{X}\to\mathrm{P}} |\mathrm{PP_X}|^{\varkappa} \log |\mathrm{XP_X}| = 0, \qquad \textit{pour} \quad \mathrm{M} = 2$$

ou

$$\lim_{\mathrm{X}\to\mathrm{P}} \frac{|\mathrm{PP_X}|^{\varkappa}}{|\mathrm{XP_X}|^{(\mathrm{M}-2)(n-1)}} = 0, \qquad \textit{pour} \quad \mathrm{M} > 2,$$

x *étant l'exposant de Liapounoff; la fonction sous l'intégrale est à singularité faible :*

$$(12) \qquad \left|\left(\mathrm{D}_{\mathrm{T}_\mathrm{P}}^{(\mathrm{M}-1)}\Gamma(\mathrm{P},\, t;\, \mathrm{Q},\, \tau)\, \varphi(\mathrm{Q},\, \tau)\right)_\alpha\right| \leq \frac{\mathrm{Cte} \sup\limits_{\beta,\,\mathrm{Q},\,\tau} |\varphi_\beta(\mathrm{Q},\, \tau)|}{(t-\tau)^{\mu}\, |\mathrm{PQ}|^{n+\mathrm{M}(1-\mu)-1-\varkappa^*}} \qquad (\alpha = 1,\, \ldots,\, \mathrm{N})$$

où $\varkappa^* = \min(h,\, 2h,\, \varkappa)$ *et* μ *est une constante arbitrairement choisie à l'intérieur de l'intervalle* $(1 - \varkappa^*/\mathrm{M},\, 1)$, *donc cette intégrale est absolument convergente.*

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) J. PETROWSKY, *Bulletin de l'Université de Moscou*, 7, 1938, p. 65-67.

(2) W. POGORZELSKI, *Ricerche di Matem.*, Napoli, 7, 1958, p. 153-185.

(3) W. POGORZELSKI, *Annales Polonici Mathem.*, 4, 1957, p. 61-92.

(4) I. M. GELFAND et G. E. SILOV, *Fonctions généralisées*, 3 (en russe), Moscou, 1958.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Majorations dans* L_∞ *des opérateurs différentiels à coefficients constants.* Note (*) de MM. **Karel de Leeuw** et **Hazleton Mirkil**, présentée par M. Jean Leray.

Soient Q, P_1, ..., P_m des distributions à support (o) dans l'espace euclidien R^n. Donc la transformée de Fourier $\hat{Q}$ est un polynome complexe en n variables, et la convolution $f \to Q\star f$ est un opérateur différentiel à coefficients constants. L'opérateur adjoint formel se notera $f \to Q'\star f$. Soit D l'espace des fonctions complexes indéfiniment dérivables à support compact dans R^n. Soit C_0 l'espace des fonctions continues tendant vers zéro à l'infini, à norme naturelle $\| f \| = \sup_{x\in R^n} | f(x) |$. Dans la suite la notation $\| f \|$ n'aura que ce seul sens. Soit C_0^* l'espace des mesures intégrables.

Nous nous intéressons à l'espace $C_0(P_1, \ldots, P_m) = \{ f : \text{toute } P_k\star f \in C_0 \}$. Pour normaliser l'écriture nous supposerons toujours que P_1 = mesure δ de Dirac, donc que f elle-même appartienne à C_0. Mais quoi qu'il en soit, la dérivée $P_k\star f$ doit d'abord être calculée comme distribution, vu l'existence de $P_k\star f$ continues telles que f n'a pas de dérivées classiques.

Proposition 1. — *La norme* $\Sigma \| P_k\star f \|$ *fait de* $C_0(P_1, \ldots, P_m)$ *un espace de Banach, dans lequel le sous-espace* D *est dense.*

Donc nous avons affaire à un « espace normal de distributions », qui pourrait aussi bien se définir comme complété de D pour la norme $\Sigma \| P_k\star f \|$. Nous notons $C_0^*(P_1, \ldots, P_m)$ l'espace dual, représenté comme sous-espace de D'. Les $T \in C_0^*(P_1, \ldots, P_m)$ ne sont autres que les $\Sigma P'_k\star \mu_k$, avec $\mu_k \in C_0^*$.

Proposition 2. — *Les conditions suivantes sont équivalentes entre elles :*

(i) $\| Q\star\varphi \| \leq \text{Cte}\, \Sigma \| P_k\star\varphi \|$, *toute* $\varphi \in D$;

(ii) $f \in C_0(P_1, \ldots, P_m)$ *entraîne* $Q\star f$ *continue;*

(iii) $f \in C_0(P_1, \ldots, P_m)$ *entraîne* $Q\star f \in C_0$;

(iv) $Q' \in C_0^*(P_1, \ldots, P_m)$;

(v) $Q = \Sigma P_k\star \mu_k$, *avec des* $\mu_k \in C_0^*$;

(vi) $\hat{Q} = \Sigma\hat{\mu}\hat{P}_k$, *avec des transformées* $\hat{\mu}_k$ *de Fourier-Stieltjes.*

Dans ces conditions nous dirons que « l'ensemble $\{ P_1, \ldots, P_m \}$ *majore* Q ».

La démonstration (ii) ⇒ (iii) contient toutes les autres. En effet, la fonctionnelle $(P_1\star f, \ldots, P_m\star f) \to Q\star f(o)$ est continue pour la norme $\Sigma \| P_k\star f \|$. Donc (Hahn-Banach) on peut la prolonger à l'espace $\bigoplus^m C_0$ = somme direct de m espaces C_0. Donc (représentation de F. Riesz) elle s'écrit

$$Q\star f(o) = \sum \int (P_k\star f)\,\mu_k,$$

avec des mesures μ_k convenables $\in C_0'$. Soit δ_x la masse ponctuelle unité au point x. Alors

$$Q \star f(x) = Q \star \delta_{-x} \star f(0) = \sum_k \int (P_k \star \delta_{-x} \star f)\, \mu_k = \sum_k P_k \star f \star \mu'_k(x).$$

Et l'on sait bien que $C_0 \star C_0' \subseteq C_0$, ce qui achève la démonstration.

On constate facilement que $C_0(P_1, \ldots, P_m) \subseteq C_0(Q_1, \ldots, Q_l)$ si et seulement si l'ensemble $\{P_1, \ldots, P_m\}$ majore chaque Q_k. En principe donc, pour classer les espaces de ce type, il suffit de déterminer toutes les majorations possibles entre opérateurs différentiels à coefficients constants.

PROPOSITION 3. — *Supposons que* $\{P_1, \ldots, P_m\}$ *majore* Q. *Soit d l'ordre maximal des opérateurs* $Q, P_1, \ldots, P_m$ *et soient* $Q^d, P_1^d, \ldots, P_m^d$ *leurs termes d'ordre d (éventuellement zéro). Alors*

$$Q^d = \sum c_k P_k^d,$$

avec c_k constant.

COROLLAIRE. — *Soient* $Q, P_2, \ldots, P_m$ *tous homogènes du même ordre. Alors* $\{P_2, \ldots, P_m\}$ *majore* Q *si et seulement si* Q *est combinaison linéaire numérique des* P_k.

(On a omis P_1 parce qu'il a fallu supprimer l'hypothèse $P_1 \star f = f$.)

Scholie. — Les c_k (qui sont bien déterminés si les P_k sont linéairement indépendants) peuvent s'interpréter comme les masses à l'origine des mesures μ_k. Alors on sait approcher uniformément la fonction constante c_k par des $\pi \star \hat{\mu}_k$, où π est une mesure positive d'intégrale unité.

On dit que P est « elliptique » si le terme principal $\hat{P}^d$ de sa transformée de Fourier $\hat{P}$ n'a pas de zéros sauf à l'origine. Notons qu'en $n = 2$ variables ils existent des opérateurs elliptiques d'ordre impair, à coefficients complexes.

THÉORÈME. — *Soit* P *d'ordre* $d \geq 2$, *à* $n \geq 3$ *variables. Alors* P *est elliptique si et seulement si* $\{P, \delta\}$ *majore n'importe quel* Q *d'ordre* $\leq d - 1$.

La partie directe du théorème se déduit facilement (pour toute dimension n d'ailleurs) de la solution élémentaire classique. Mais on peut faire aussi une démonstration qui n'emploie que la condition (vi) de la proposition 1. En effet, il s'agit de trouver des transformées de Fourier-Stieltjes $\hat{\mu}$, $\hat{\nu}$ telles que $Q = \hat{\mu} P + \hat{\nu}$. Prenons $\hat{\nu} = Q$ au voisinage de l'origine, $= 0$ au voisinage de l'infini, et indéfiniment dérivable partout. Alors $\hat{\mu} = (Q - \hat{\nu})/P$ en dehors de l'origine. Tout revient à démontrer que cette formule définit une transformée de Fourier-Stieltjes. On réduit le cas général au cas P homogène, qui s'appuie sur le lemme suivant.

LEMME. — *Soit h une fonction sur* R^n *homogène de degré* $-a$, $0 < a < n$, *et indéfiniment dérivable sauf à l'origine. Alors il existe une mesure* μ *sur* $\hat{R}^n$ *et un compact* $K \subseteq R^n$ *tels que* $h = \hat{\mu}$ *en dehors de* K.

Scholie. — La construction de $\hat{\mu}$ ci-dessus sert aussi à démontrer des résultats qui généralisent la partie directe du théorème. Par exemple, prenons P et Q homogènes, ordre P > ordre Q. Alors pour que $\{P, \delta\}$ majore Q il suffit que $\hat{Q}/\hat{P}$ sur la sphère unité soit prolongeable en une fonction indéfiniment dérivable.

La partie réciproque du théorème fait appel à la « moyenne convexe invariante » de $\hat{\mu}$, esquissée dans la Scholie à la proposition 2. En effet, on démontre l'incompatibilité des deux hypothèses

$$P^{d-1} = \hat{\mu} P + \hat{\nu}, \qquad P^d(x_0) = 0$$

en vérifiant que $\hat{\mu}$ doit approcher 1 sur n'importe quelle ligne parallèle au sous-espace sous-tendu par x_0, tout en ayant la moyenne convexe invariante 0.

Par contre, en dimension $n = 2$ l'opérateur non elliptique

$$\left(\frac{\partial}{\partial x_1} + 1\right)\left(\frac{\partial}{\partial x_2} + 1\right)$$

et l'opérateur identique majorent tous les opérateurs d'ordre 1. (Exemple dû à Malgrange.)

Les espaces $C_0(P_1, \ldots, P_m)$ sont apparentés aux espaces bien connus de Sobolev. Pour définir un tel espace $L_p^d (1 < p < \infty)$ on prend une base $P_1, \ldots, P_m$ pour les opérateurs différentiels à coefficients constants d'ordre $\leqq d$, et l'on complète D pour la norme $\Sigma \| P_k \star \varphi \|_p$; ou ce qui revient au même, on met

$$L_p^d = \{ f : \text{toute } P_k \star f \in L_p \}.$$

Mais on peut aussi définir des espaces plus généraux $L_p(P_1, \ldots, P_m)$ avec $P_1, \ldots, P_m$ arbitraires et pour les classer, il faut étudier les majorations

$$\| Q \star \varphi \|_p \leqq \text{Cte}\, \Sigma \| P_k \star \varphi \|_p, \qquad \text{pour toute } \varphi \in D.$$

Nous n'introduisons les espaces $L_p(P_1, \ldots, P_m)$ que pour remarquer qu'ils sont beaucoup moins nombreux que les $C_0(P_1, \ldots, P_m)$. Par exemple, prenons $n = 2$ et considérons les espaces « géométriques », c'est-à-dire ceux qui restent invariants quand le groupe euclidien agit sur R^2.

THÉORÈME. — *Parmi les espaces généralisés de Sobolev* $L_p(P_1, \ldots, P_m)$, *les seuls géométriques sont les espaces classiques de Sobolev* L_p^d. *Par contre, on peut trouver* $2^d - 1$ *espaces géométriques* $C_0(P_1, \ldots, P_m)$ *distincts de* C_0^{d-1} *et* C_0^d *en choisissant* $P_2, \ldots, P_m$ *comme sous-famille arbitraire des opérateurs elliptiques*

$$\left(\frac{\partial}{\partial z}\right)^k \left(\frac{\partial}{\partial \bar{z}}\right)^l \qquad (k + l = d).$$

(*) Séance du 12 mars 1962.

PHYSIQUE SOLAIRE. — *Enregistreur des variations de la longueur d'onde le long d'une raie spectrale.* Note (*) de MM. **Pierre Charvin**, **Jean Rayrole** et **Meyr Semel**, présentée par M. André Danjon.

Un appareil construit à l'Observatoire de Paris-Meudon permet d'enregistrement direct des effets Doppler et Zeeman dans les raies spectrales.

La mesure précise des petits déplacements des raies sur un spectrogramme dus à l'effet Doppler-Fizeau ou à l'effet Zeeman, devient difficile lorsque ces déplacements ne représentent qu'une petite fraction de la largeur intrinsèque des raies. Pour l'étude des fluctuations de longueur d'ondes des raies de Fraunhofer dues au champ des vitesses dans la photosphère, des méthodes objectives mais très laborieuses, ont été proposées : isophotométrie de la raie [1] ou comparaison de deux enregistrements microphotométriques séparés obtenus dans les deux ailes [2].

Nous avons construit un appareil qui supprime les difficultés des méthodes précédentes, et est susceptible d'enregistrer directement les fluctuations de longueur d'onde le long d'une raie spectrale avec une précision que seule la granularité de l'émulsion vient limiter.

a. Principe. — Une image agrandie de la raie est projetée dans le plan de deux fentes parallèles dont les dimensions et l'écartement sont choisis en fonction du profil de la raie considérée. Les flux lumineux (Φ_1, Φ_2) traversant chacune des deux fentes (F_1, F_2) tombent respectivement sur deux cellules photoélectriques (L_1, L_2) connectées en série. La différence des réponses des deux cellules pour une inégalité d'éclairement des deux fentes produit sur la grille d'une penthode (EF 86) un signal en phase ou en opposition de phase avec le flux lumineux modulé sur 50 Hz. Un décentrement de la raie par rapport à l'axe des deux fentes produit ainsi un signal dont la phase dépend du sens du déplacement.

Ce signal amplifié et déphasé de $\pi/2$ par rapport au flux lumineux, fait tourner, par l'intermédiaire d'un moteur diphasé, une lame à faces parallèles placée devant les fentes; le sens de rotation de la lame tendant à s'opposer au déplacement de la raie. Les déplacements de la raie se traduisent donc par une rotation de la lame qui peut être mesurée optiquement. Un suiveur de spot enregistre la rotation de la lame et, par suite, les sinuosités de la raie quand on effectue un balayage le long de la raie.

b. Avantage du dispositif :

1° Enregistrement direct et rapide du paramètre à mesurer.

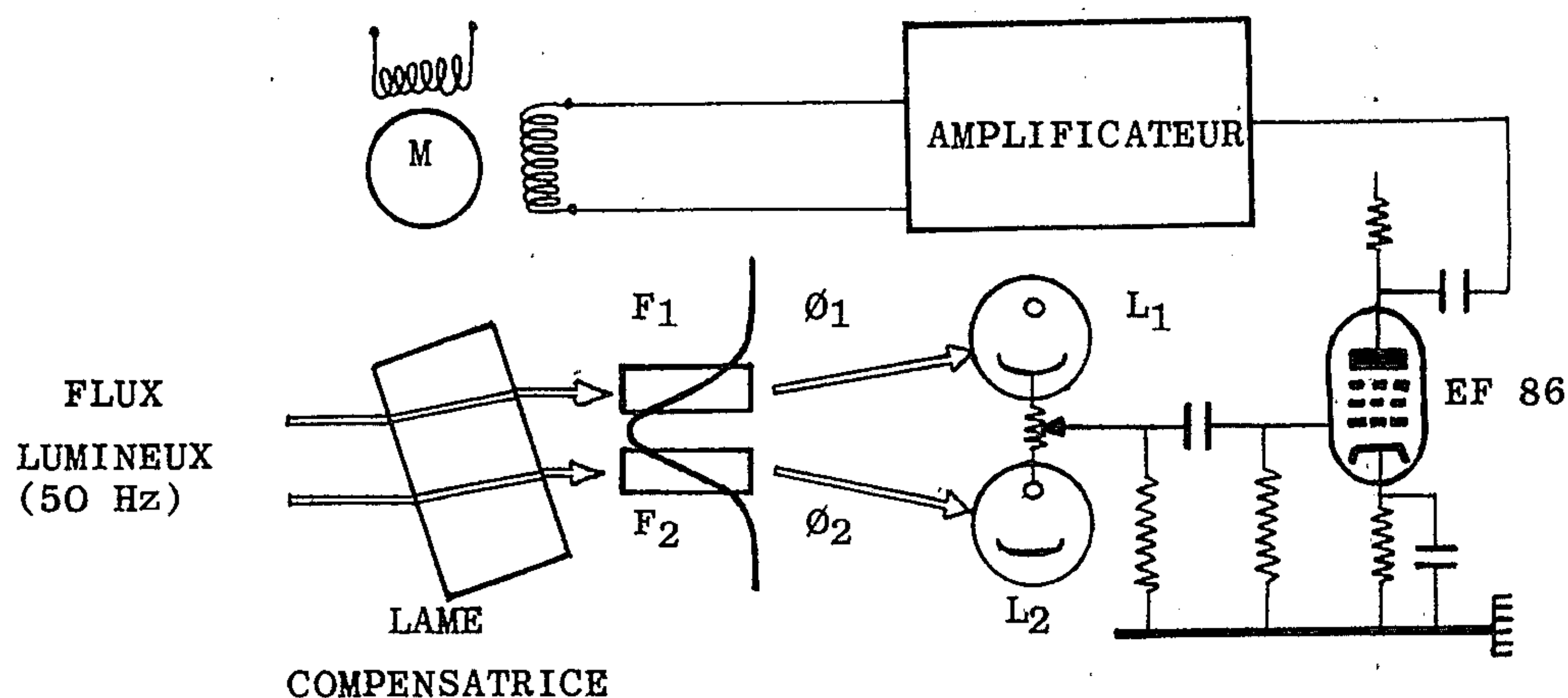
2° Les variations symétriques du profil de la raie n'introduisent aucune erreur.

3° La lame compensatrice maintenant la raie centrée sur les deux fentes, l'amplitude des déplacements mesurables est très grande. Le choix de

l'épaisseur de la lame permet d'ajuster la sensibilité de l'appareil aux déplacements à mesurer.

c. Le bruit électronique très inférieur à celui introduit par la granulation du film permet d'extraire tous les renseignements contenus dans les spectres, L'erreur de reproductibilité des enregistrements n'est pas décelable et correspond à des déplacements sur l'original bien inférieurs au micron.

d. Utilisation. — 1° L'appareil est actuellement utilisé pour dépouiller les balayages spectroscopiques (3) obtenus au spectrographe de 9 m de l'Observatoire du Pic du Midi, sur la raie 6102,73 Å de Ca I, avec une grille de Hale-Nicholson pour l'analyse de la polarisation circulaire. Un balayage pour un groupe de taches de dimension courante comprend une centaine de spectres (2″,4 entre chaque spectre) qui sont facilement enregistrés et dépouillés en une journée (4 000 mesures).



Le film utilisé (Gévapan 30) permet de déceler des champs faibles jusqu'à 40 gauss avec une résolution de 6″ sur la surface solaire; l'amplitude très grande des mesures permettant d'atteindre des champs de 3 000 gauss sans changer la lame compensatrice. Simultanément les effets Doppler sont mesurés avec une précision de 100 m/s. Sur des spectres pris sans grille de Hale-Nicholson et destinés uniquement à la mesure des vitesses radiales, la précision atteint 50 m/s pour le film 103 *a*F, une dispersion de 4 mm/Å, et une résolution de 1″ sur la surface solaire.

2° Des spectres d'étoiles magnétiques pris avec un double analyseur de polarisation circulaire au Spectrographe coudé du télescope de 193 cm de l'Observatoire de Saint-Michel sont également à l'étude.

La dispersion de 9 Å/mm utilisée et la granulation du film (plaques IIaO chauffées) permet de mesurer l'écart différentiel des raies entre les deux spectres à 9 mÅ près. Les mesures se font sur un positif agrandi cinq fois par rapport à l'original, la hauteur des fentes étant légèrement inférieure à la largeur des spectres pour intégrer correctement la granulation. La valeur du champ est la moyenne des pointés sur une cinquantaine de raies; la précision étant alors de 100 gauss.

e. L'appareil est également utilisable en microphotomètre par une transformation rapide. Un dispositif d'un type classique permet d'enregistrer directement les variations d'intensité.

(*) Séance du 19 mars 1962.
(1) R. LEIGHTON, *Astrophys. J.*, 130, 1959, p. 366.
(2) M. SEMEL, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1346.
(3) R. MICHARD, Z. MOURADIAN et M. SEMEL, *Ann. Astrophys.*, 24, n° 1, 1961.

(Observatoire de Paris-Meudon.)

MÉCANIQUE STATISTIQUE. — *Rôle des fonctions propres de l'opérateur linéaire maxwellien dans la résolution de l'équation de Boltzmann.* Note (*) de MM. **Raymond Jancel** et **Théo Kahan**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre comment les fonctions propres de l'opérateur linéaire maxwellien L, associé à l'opérateur de collision de Boltzmann, interviennent dans les diverses méthodes proposées jusqu'à maintenant pour la résolution de l'équation intégro-différentielle non linéaire ou linéarisée.

Nous avons analysé, dans une Note précédente [1], les différentes méthodes d'approximation proposées pour la solution de l'équation de Boltzmann. Il en ressort que, dans le cas des molécules maxwelliennes, on peut résoudre les différents systèmes (3) ou (6) de [1] par des développements suivant la base orthonormée (11) des fonctions propres de l'opérateur de collision linéaire L (4). L'objet de la présente Note est de préciser le rôle capital de cette base orthonormée pour des interactions moléculaires quelconques.

Dans le cas général des molécules non maxwelliennes, il est toujours loisible de rechercher les fonctions propres de l'opérateur linéaire L correspondant, en faisant usage d'un développement suivant la base (11) de [1]; l'équation aux valeurs propres (7) conduit alors à un système algébrique infini de la forme

$$\sum_{r} \Lambda_{\nu,\rho}^{(n,r)} a_{\rho}^{(r)} = \lambda a_{\nu}^{(n)}, \tag{1}$$

ν et ρ désignant des groupes d'indices tensoriels, et $\Lambda_{\nu,\rho}^{(n,r)} = (\mathcal{H}_{\nu}^{(n)}, L\,\mathcal{H}_{\rho}^{(r)})$ étant définis avec la mesure $d\mu = f^{(0)}\,d\vec{v}$. Le fait capital ici, c'est que, pour les lois de force usuelles, la matrice $\Lambda_{\nu,\rho}^{(n,r)}$, diagonale dans le cas maxwellien, est quasi diagonale dans les autres cas. Il est donc légitime de l'inverser en procédant par approximations successives, méthode qui conduit aux diverses approximations des coefficients de transport; ces approximations caractérisent l'écart entre les résultats relatifs aux molécules maxwelliennes et ceux relatifs aux molécules non maxwelliennes.

Il résulte de ce qui précède que, même dans le cas non maxwellien, la base (11) de [1], constituée par des produits de polynomes de Sonine et de tenseurs sphériques, joue un rôle privilégié dans tous les développements. On vérifie d'ailleurs que les polynomes tensoriels d'Hermite (9) s'expriment linéairement en fonction des tenseurs sphériques avec des coefficients qui dépendent des polynomes de Sonine. Nous avons, en effet,

pour les premiers polynomes :

$$
(2)\quad
\begin{cases}
\mathcal{H}^{(0)} = \mathfrak{T}^{(0)} = 1 = S^{(0)}_{\frac{1}{2}}\mathfrak{T}^{(0)}, \\
\mathcal{H}_i^{(1)}(\vec{w}) = w_i = \mathcal{V}_i\sqrt{2} = \sqrt{2}\, S^{(0)}_{\frac{3}{2}}(\mathcal{V}^2)\, \mathfrak{T}_i^{(1)}, \\
\mathcal{H}_{ij}^{(2)}(\vec{w}) = 2\left[S^{(0)}_{\frac{5}{2}}(\mathcal{V}^2)\, \mathfrak{T}_{ij}^{(2)}(\vec{\mathcal{V}}) - \frac{1}{3} S^{(1)}_{\frac{1}{2}}\, \delta_{ij}\right], \\
\mathcal{H}_{ijk}^{(3)}(\vec{w}) = 2^{\frac{3}{2}}\left[S^{(0)}_{\frac{7}{2}}(\mathcal{V}^2)\, \mathfrak{T}_{ijk}^{(3)}(\vec{\mathcal{V}}) - \frac{1}{5} S^{(1)}_{\frac{3}{2}}(\mathcal{V}^2)\, (\mathfrak{T}_i^{(1)}\delta_{jk} + \mathfrak{T}_j^{(1)}\delta_{ik} + \mathfrak{T}_k^{(1)}\delta_{ij})\right], \\
\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots
\end{cases}
$$

Si l'on considère alors les diverses méthodes de résolution précédentes, on constate que :

a. Dans le cas des solutions normales, on peut développer les fonctions $\Phi^{(n)}$ suivant la base orthonormée (11) de ([1]) et résoudre de la sorte chacune des équations intégrales (3) de ([1]). La fonction de distribution (2) de ([1]) s'exprimera dès lors moyennant un développement du type Burnett, à savoir :

$$
(3)\quad f = f^{(0)}\left\{ \sum_\rho \rho\,!\,\Gamma\left(\rho + \frac{3}{2}\right) A_\rho S^{(\rho)}_{\frac{1}{2}}(\mathcal{V}^2) + \sum_l \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{l}{2}} \sum_\rho \rho\,!\,\Gamma\left(l + \rho + \frac{3}{2}\right) Y_{l\rho} S^{(\rho)}_{l+\frac{1}{2}}(\mathcal{V}^2) \right\},
$$

où les $Y_{l\rho}$ sont des fonctions sphériques générales construites linéairement avec les harmoniques Y_l^ρ. Les A_ρ et les coefficients contenus dans les $Y_{l\rho}$ sont déterminés comme solutions du système infini d'équations intégrales (3) de ([1]).

Notons dès maintenant que le développement (3) est formellement équivalent au développement de Grad en polynomes tensoriels d'Hermite en raison des relations (2); mais il ne faut pas perdre de vue que les coefficients du développement (3) sont calculés ici par la méthode des solutions normales (2) de ([1]) et non par la méthode de coupure de Grad.

b. De même, la solution de l'équation linéarisée (6) de ([3]) pourra s'obtenir en développant Φ suivant la même base (11), ce qui conduira pour les coefficients du développement à un système infini d'équations aux dérivées partielles linéaires; chacune de ces équations d'ordre n se trouve couplée avec celles d'ordre $n - 1$ et $n + 1$ par l'intermédiaire du terme en $\vec{v}.\vec{\nabla}_r\Phi$. Ces équations sont de la forme

$$
(4)\quad \frac{\partial}{\partial t} a^{(n)}_{i_1\ldots i_n} + \frac{\partial}{\partial x_j} a^{(n-1)}_{i_1\ldots i_{n_j}} + \frac{\partial}{\partial x_{i_1}} a^{(n-1)}_{i_2\ldots i_n} + \ldots + \frac{\partial}{\partial x_{i_n}} a^{(n-1)}_{i_1\ldots i_{n-1}} = \sum_r A^{(n,r)}_{i_1\ldots i_n, j_1\ldots j_r} a^{(r)}_{j_1\ldots j_r}.
$$

On est donc amené à faire usage d'un développement de la même forme que (8) de [1], mais où les coefficients sont à calculer à partir de l'équation linéaire (6) de [1] qui met en jeu l'opérateur linéaire L et les coefficients $\Lambda^{(n,r)}$ précédemment définis.

c. Dans la méthode de Grad, on porte directement le développement (8) de [1] dans l'équation intégrodifférentielle non linéaire de Boltzmann, développement qui est analytiquement justifié par la présence du facteur de poids en e^{-x^2} (polynomes d'Hermite) ou e^{-x} (polynomes de Sonine). Les coefficients du développement obéissent alors à un système d'équations différentielles couplées non linéaires, du fait de l'opérateur de collision; les termes de collisions s'expriment en effet par une somme infinie de produits des coefficients $a^{(n)}$.

d. Le système d'équations des moments successifs de f est équivalent au système d'équations de Grad, en raison des propriétés des coefficients $a^{(n)}$ du développement de Grad. La méthode d'itération apparaît dès lors comme une méthode particulière de résolution du système des équations des moments et, de ce chef, peut s'appliquer au système d'équations de Grad à titre de méthode de résolution; par là-même, elle se rattache aux propriétés de l'opérateur linéaire.

Remarquons, de plus, que la méthode de développement en harmoniques sphériques de Jaffé rentre naturellement dans ce cadre tout comme les développements de même nature proposés pour la solution de l'équation de Boltzmann linéaire attachée aux plasmas lorentziens.

En conclusion, nous voyons apparaître le rôle analytique éminent joué par le développement suivant la base (11) de [1] de l'opérateur linéaire maxwellien L (ou, ce qui revient au même, suivant les polynomes tensoriels d'Hermite) dans les solutions proposées jusqu'à maintenant pour l'équation de Boltzmann non linéaire ou linéarisée. Les coefficients de ces développements s'exprimant à l'aide de combinaisons linéaires des moments successifs de f, les équations obtenues sont équivalentes au système des moments; la différence entre les diverses solutions proposées tient dès lors aux diverses méthodes d'approximation appliquées aux équations des moments, ainsi que l'ont déjà aperçu Ikenberry et Truesdell.

(*) Séance du 12 mars 1962.

[1] R. Jancel et T. Kahan, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1929.

(*Institut H. Poincaré, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

RELATIVITÉ. — *Sur les conditions de coordonnées.*
Note (*) de M. S. **Kichenassamy**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. J. Plebanski et J. Ryten [1] ont récemment obtenu certaines conditions de coordonnées habituellement admises en Relativité générale, en exprimant que les fonctionnelles :

$$W^{\alpha\beta} = \int_D (-g)^{\frac{1}{2}} H^{\alpha\beta}\, d\tau, \qquad d\tau = dx^0 \wedge dx^1 \wedge dx^2 \wedge dx^3 \tag{1.1}$$

sont dans le système de coordonnées choisi, stationnaires [2]; $H^{\alpha\beta}$ est un tenseur relatif de poids quelconque, fonction des $g^{\alpha\beta}$. Nous désignons dans la suite $(-g)^{1/2} H^{\alpha\beta}$ par $\mathcal{H}^{\alpha\beta}$.

Nous nous proposons de montrer que des résultats analogues peuvent être obtenus par un procédé régulier, en exprimant que l'intégrale

$$W(\xi^\alpha) = \int_D \left[\mathcal{L}(\vec{\xi})\,\mathcal{H}^{\alpha\beta}\right] K_\alpha K_\beta\, d\tau \tag{1.2}$$

est stationnaire; $\mathcal{L}(\vec{\xi})$ est l'opérateur de dérivation de Lie par le champ de vecteurs (ξ^α), générateur de la transformation $x^{\alpha'} = x^{\alpha'}(x^\sigma)$; si $\mathcal{H}^{\alpha\beta}$ est un tenseur relatif de poids $2n$, on a

$$\mathcal{L}(\vec{\xi})\,\mathcal{H}^{\alpha\beta} = \xi^\sigma \partial_\sigma \mathcal{H}^{\alpha\beta} - \mathcal{H}^{\alpha\sigma}\partial_\sigma \xi^\beta - \mathcal{H}^{\sigma\beta}\partial_\sigma \xi^\alpha + 2n\,\mathcal{H}^{\alpha\beta}\partial_\sigma \xi^\sigma, \tag{1.3}$$

K_α constitue un champ de vecteurs constants.

On remarquera que (1.2) n'est pas le produit par K_α de la variation de $W^{\alpha\beta}$ due à la transformation $(x^\alpha \rightarrow x^{\alpha'})$, du fait que dans (1.2) on n'a pas fait figurer la variation de l'élément de volume $d\tau$.

Les équations d'Euler correspondant à (1.2) sont :

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \xi^\lambda} - \partial_\sigma \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial(\partial_\sigma \xi^\lambda)} = 0, \qquad \mathcal{H} = [\mathcal{L}(\vec{\xi})\,\mathcal{H}^{\mu\nu}]\,K_\mu K_\nu, \tag{1.4}$$

ce qui donne, le champ K_α étant arbitraire :

$$(1-2n)\,\partial_\lambda \mathcal{H}^{\mu\nu} + \partial_\sigma(\delta^\mu_\lambda \mathcal{H}^{\sigma\nu} + \delta^\nu_\lambda \mathcal{H}^{\mu\sigma}) = 0. \tag{1.5}$$

La contraction de (1.5) fournit d'ailleurs :

$$(3-n)\,\partial_\sigma \mathcal{H}^{\mu\sigma} = 0. \tag{1.6}$$

Ainsi, il résulte du caractère stationnaire de $W(\xi^\alpha)$:

1° lorsque $n = 3$:

$$\partial_\lambda \mathcal{H}^{\mu\nu} - \frac{1}{5}\partial_\sigma(\delta^\mu_\lambda \mathcal{H}^{\sigma\nu} + \delta^\nu_\lambda \mathcal{H}^{\mu\sigma}) = 0; \tag{1.7}$$

2° lorsque $n \neq 3$, $n = 1/2$:

$$\partial_\sigma \mathcal{H}^{\mu\sigma} = 0 \tag{1.8}$$

et $\partial_\lambda \mathcal{H}^{\mu\nu}$ arbitraire ;

3° lorsque $n \neq 3$, $n \neq 1/2$:

(1.9) $$\partial_\sigma \mathcal{H}^{\mu\sigma} = 0, \qquad \partial_\lambda \mathcal{H}^{\mu\nu} = 0.$$

2. L'étude précédente peut être appliquée au cas où

(2.1) $$\mathcal{H}^{\mu\nu} = (-g)^n g^{\mu\nu} = \overset{*}{\mathcal{G}}^{\mu\nu}.$$

1° Le cas $n = 3$ laisse arbitraire $d_\sigma \overset{*}{\mathcal{G}}^{\mu\sigma}$ et fournit

(2.2) $$\partial_\lambda \overset{*}{\mathcal{G}}^{\mu\nu} = \frac{1}{5} \partial_\sigma \left(\partial_\lambda^\mu \overset{*}{\mathcal{G}}^{\sigma\nu} + \partial_\lambda^\nu \mathcal{G}^{\mu\sigma} \right).$$

2° Le cas $n \neq 3$ et $n \neq 1/2$ donne les conditions de superharmonicité

(2.3) $$\partial_\sigma \overset{*}{\mathcal{G}}^{\mu\sigma} = 0,$$

avec

(2.4) $$\partial_\lambda \overset{*}{\mathcal{G}}^{\mu\nu} = 0.$$

3° Le cas $n = 1/2$ fournit les *conditions d'isothermie* :

(2.5) $$\partial_\sigma \overset{*}{\mathcal{G}}^{\mu\sigma} = 0, \qquad \mathcal{G}^{\mu\nu} = (-g)^{\frac{1}{2}} g^{\mu\nu}.$$

On voit que ce procédé fournit comme celui de Plebanski-Ryten les conditions d'isothermie; quant aux conditions de super-harmonicité, elles apparaissent en même temps que $\partial_\lambda \overset{*}{G}^{\mu\nu} = 0$, conditions très fortes qui semblent devoir apparaître également dans le Mémoire cité plus haut.

3. Nous nous proposons maintenant de montrer que le procédé utilisé ici permet de retrouver également les conditions de coordonnées d'Einstein-Infeld :

(3.1) $$\partial_\rho \mathcal{G}^{0\rho} = 0 \qquad (\rho = 0, 1, 2, 3),$$

(3.2) $$\partial_k \mathcal{G}^{ik} = 0 \qquad (i, k = 1, 2, 3)$$

dans l'hypothèse quasi stationnaire qui ne respecte pas la symétrie des variables d'espace et de temps.

En effet, en adoptant comme champ de vecteurs (ξ^α) :

(3.3) $$\xi^0 = 0, \qquad \partial_0 \xi^l = 0 \qquad (\xi^l,\ \partial_j \xi^l \text{ arbitraires})$$

et

(3.4) $$\mathcal{H}^{\alpha\beta} = \mathcal{G}^{\alpha\beta},$$

(1.4) fournit

(3.5) $$\partial_k (\partial_l^\beta \mathcal{G}^{\alpha k} + \partial_l^\alpha \mathcal{G}^{k\beta}) = 0.$$

a. Lorsque $\alpha = 0$, $\beta = 0$, les équations (3.5) sont identiquement satisfaites.

b. Lorsque l'un des (α, β) est o et l'autre un indice d'espace; (3.5) se réduit à

$$\partial_k \mathcal{G}^{0k} = 0, \tag{3.6}$$

ce qui est équivalent à (3.1) dans l'hypothèse quasi stationnaire.

c. Enfin, lorsque (α, β) sont des indices d'espace, (3.5) fournit

$$\partial_k \mathcal{G}^{ik} = 0. \tag{3.2}$$

En cherchant à rattacher les conditions de coordonnées au caractère stationnaire de la variation des grandeurs liées à la métrique, lors d'un changement de coordonnées, nous espérons avoir contribué à dégager la signification physique de ces conditions. Nous pensons également que le procédé utilisé ici est moins restrictif que celui de Plebanski-Ryten.

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) J. PLEBANSKI et J. RYTEN, *J. Math. Phys.*, 2, 1961, p. 677.

(2) Les calculs effectifs laissent penser qu'on postule en fait leur invariance.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sous-algèbre de complexes associés en spectroscopie théorique.* Note (*) de M. **Frederick Albert Matsen**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étude d'une sous-algèbre des complexes associés (à gauche ou à droite) qui joue un rôle important dans les applications de la théorie des groupes à la spectroscopie atomique et nucléaire.

Il existe une sous-algèbre de l'Algèbre de Frobenius qui présente un intérêt considérable en Mécanique quantique et qui ne paraît pas avoir été l'objet d'une description jusqu'à présent ([1]).

Soit

$$G = \{ R_1, \ldots, R_g, \ldots, R_n \}$$

un groupe fini d'ordre n, et A, son algèbre de Frobenius. Soit

$$G^k \equiv G_1^k = \{ R_1^1, \ldots, R_f^1, \ldots, R_{k_n}^1 \}$$

un sous-groupe quelconque de G d'ordre ${}^k n$ et d'index $n^k = n/{}^k n$.

Construisons à partir de chacun des complexes associés à gauche (ou à droite)

$$G_k^k = \{ R_1^h, \ldots, R_f^h, \ldots, R_{k_n}^h \}.$$

les éléments

$$\mathcal{E}_h^k = \frac{1}{{}^k n} \sum_f^{{}^k n} R_f^h$$

De ceux-ci, *l'élément primitif*

$$\mathcal{E}_1^k = \frac{1}{{}^k n} \sum_f^{{}^k n} R_f^1$$

est idempotent. Remarquons que pour les complexes associés à gauche :

$$R_f^h \mathcal{E}_1^k = \mathcal{E}_h^k$$

L'ensemble des éléments

$$\{ \mathcal{E} \}^k = \{ \mathcal{E}_1^k, \ldots, \mathcal{E}_h^k, \ldots, \mathcal{E}_{n^k}^k \}$$

est clos par rapport à la multiplication. Ainsi

$$\mathcal{E}_h^k \mathcal{E}_{h'}^k = \frac{1}{{}^k n} \sum_f^{{}^k n} R_f^h R_{f'}^{h'} \mathcal{E}_1^k,$$

alors puisque

$$R_f^h R_{f'}^{h'} = R_{f''}^{h''}, \quad \mathcal{E}_h^k \mathcal{E}_{h'}^k = \frac{1}{{}^k n} \sum_{h'}^{n^k} \gamma_{hh'h''} \mathcal{E}_{h''}^k.$$

Notons que pour les complexes à gauche :

$$\mathcal{E}_h^k \mathcal{E}_1^k = \mathcal{E}_h^k.$$

Exemple. — Soit $G = \{ I, (12), (13), (23), (123), (132) \}$, $n = 6$, le groupe de permutation de trois objets. Soit $G_1^k = \{ I, (12) \}$ avec ${}^k n = 2$ et $n^k = 3$. Alors les complexes associés à gauche sont

$$G_2^k = \{ (13), (123) \}, \qquad G_3^k = \{ (23), (132) \}$$

et

$$\mathcal{E}_1^k = \frac{1}{2} [I + (12)],$$

$$\mathcal{E}_2^k = \frac{1}{2} [(13) + (123)],$$

$$\mathcal{E}_3^k = \frac{1}{2} [(23) + (132)].$$

La table de multiplication pour $\{\mathcal{E}\}^k$ est

	$\mathcal{E}_1^k$.	$\mathcal{E}_2^k$.	$\mathcal{E}_3^k$.
$\mathcal{E}_1^k$	$\mathcal{E}_1^k$	$\frac{1}{2}\mathcal{E}_2^k + \frac{1}{2}\mathcal{E}_3^k$	$\frac{1}{2}\mathcal{E}_2^k + \frac{1}{2}\mathcal{E}_3$
$\mathcal{E}_2^k$	$\mathcal{E}_2^k$	$\frac{1}{2}\mathcal{E}_1^k + \frac{1}{2}\mathcal{E}_3^k$	$\frac{1}{2}\mathcal{E}_1^k + \frac{1}{2}\mathcal{E}_3^k$
$\mathcal{E}_3^k$	$\mathcal{E}_3^k$	$\frac{1}{2}\mathcal{E}_1^k + \frac{1}{2}\mathcal{E}_2^k$	$\frac{1}{2}\mathcal{E}_1^k + \frac{1}{2}\mathcal{E}_2^k$

L'ensemble des éléments $\{\mathcal{E}\}^k$, dite *base des complexes* et une base pour une sous-algèbre A^k de A que nous appellerons la *sous-algèbre des complexes*. Celle-ci s'obtient par projection à partir de A par l'élément primitif $\mathcal{E}_1^k$. Ainsi si l'élément général de A est

$$x = \sum_g^n (x)_g R_g,$$

alors l'élément général de l'algèbre des complexes à gauche A^k sera

$$x^k = x\mathcal{E}_1^k = \sum_g^n (x)_g R_g \mathcal{E}_1^k = \sum_h^{n^k} (x)_h^k \mathcal{E}_h^k,$$

où

$$x_h^k = \sum_{g \in h}^{n^k} (x)_g,$$

la sommation étant prise sur les ${}^k n$ éléments du $h^{\text{ième}}$ complexe à gauche de G^k. L'ensemble des éléments x^k satisfait manifestement aux conditions d'une algèbre associative. Si G^k est normal

$$\mathcal{E}_h^k = R_g^h \mathcal{E}_1^k = \mathcal{E}_1^k R_g^h;$$

alors

$$\mathcal{E}_h^k \mathcal{E}_{h'}^k = R_g^h R_{g'}^h \mathcal{E}_1^k \mathcal{E}_1^k = R_{g''}^{h''} \mathcal{E}_1^k = \mathcal{E}_{g''}^k.$$

Ainsi pour les sous-groupes normaux la base des complexes forme un groupe facteur de G.

(*) Séance du 5 mars 1962.

(1) *Voir*, par exemple, F. A. MATSEN, *Spin-Free Quantum Chemistry* (*Journ. of Phys. Chem.*) (sous-presse).

(*Institut Henri Poincaré, Paris*, et *The University of Texas, Austin.*)

PHYSIQUE GÉNÉRALE. — *Sur une classe d'espaces abstraits potentiels représentatifs des systèmes expérimentaux du domaine* Δ_2. Note (*) de M. **Paul Renaud**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les systèmes S_E dont la construction peut être effectuée d'après un schéma précis S_p définissent un domaine Δ_1 qu'on précise sous la forme d'un espace abstrait R_1, associé à S_p, et d'un autre espace E_1, associé à S_E; on étend cette définition à un espace potentiel, associé dans le domaine Δ_2, aux systèmes S_p, dont l'élaboration est à l'étude.

Propriétés des domaines Δ_1 *et* Δ_2. — On peut définir [1] un espace abstrait R_1 dont chaque point correspond à un S_p précis, paramétré, du domaine Δ_1. Il est continu, au même titre que les cotes avec lesquelles on définit S_p, mais le nombre de ses coordonnées varie d'un point à l'autre, quand un incrément se présente qui ajoute D_0 et $D(t)$ à S_p. Cet espace R_1 appartient au type d'espaces abstraits décrit par M. Fréchet sous le nom d'espace R [2].

A cet espace abstrait R_1 qui correspond à la description paramétrique d'une fraction du domaine Δ_1, défini par l'hypothèse H_1, on peut associer un autre espace E_1, dont le rôle est plus proche de l'expérience, mais dont la définition est délicate. Chaque point de E_1 correspond à un système expérimental possible S_E, construit à partir de S_p de R_1. A chaque point de R_1 correspond dans E_1 un espace dont les coordonnées sont les paramètres indifférents qui, en supplément de ceux qu'on a choisis pour définir S_p, présentent une valeur précisée par l'existence de S_E. Ainsi, dans un mécanisme dont la description ne précise pas la densité des rouages, cette densité existe dans la réalisation S_E. En général ces paramètres sont éliminés des descriptions S_p. La correspondance qui relie R_1 à E_1 n'est pas homéomorphe. Le rendement des représentations du type S_p est accru par la multiplicité des paramètres indifférents. Le nombre des systèmes expérimentaux représentés par un même S_p est d'autant plus grand que S_p laisse un plus grand nombre de paramètres libres. Sans présenter les propriétés de symétrie maximale des systèmes élémentaires, ils présentent cependant déjà une tendance vers une haute fréquence de présence en tant que partie d'un ensemble expérimental.

L'espace R_1 est relativement aisé à étudier et à définir devant l'espace E_1 beaucoup plus complexe. La physique enseignée est une description des S_p qui, pour se clarifier tend à négliger S_E. Cette recherche d'une physique rationnelle schématisée aboutit à un enseignement condensé d'autant plus efficace qu'il élimine plus de paramètres indifférents, écartés au cours de l'édification des S_p. Cette omission est secondaire dans le domaine Δ_1 déjà classé.

Elle prend plus d'importance dans le domaine Δ_2 dont on ne connaît que les S_E. Dans le domaine Δ_1 on calcule S_p et l'on construit S_E qui y

correspond. Mais en Δ_2 on part des collections de S_E pour aller vers des représentations S_p qu'on ne connaît pas encore et qu'on recherche. Le choix des paramètres à introduire en S_p d'une part et celui des paramètres indifférents, constitue le travail essentiel, pour lequel il n'existe aucun guide. Les analogies de structures entre Δ_1 et Δ_2 doivent orienter les classements qui présideront à l'élaboration des S_p.

Seule la synthèse des S_E faite à partir de matériaux entièrement différents peut contrôler définitivement le choix d'un S_p. Ce travail de synthèse est déjà fait pour un certain nombre de minéraux et un très grand nombre de produits chimiques. Une bonne représentation de l'ensemble des systèmes dans Δ_1, R_1 et E_1 doit faciliter l'extension de Δ_1 vers Δ_2 et les déplacements par incréments paramétriques à l'intérieur de Δ_2.

L'espace potentiel R_2. — On peut définir un espace potentiel R_2 associé à Δ_2, bien que S_p y soit inconnu, en se reportant à des études historiques. Bien qu'elle soit extrêmement lente, l'extension historique de R_1 existe. Les synthèses chimiques déjà anciennes de la céruse, du salpêtre, du sulfate de soude, des produits organiques, des minéraux tels que le rubis, celles, plus récentes, des gros cristaux de chlorure de sodium et des argiles sont autant d'extensions du domaine Δ_1 dans Δ_2. Par conséquent on peut définir une extension $d(\Delta_1)$ au cours d'une période historique donnée.

La somme des extensions de cette nature au cours d'un siècle, par exemple, s'associe à une fraction de l'espace abstrait R_1, qui appartient aujourd'hui à Δ_1 après avoir longtemps constitué Δ_2. Cette portion d'espace abstrait dont les paramètres ne pouvaient alors être définis constituait à l'époque un espace abstrait potentiel et une possibilité d'accroissement de Δ_1. Associé à des systèmes S_p non encore paramétrés, elle ne permettait pas de préciser R_1 qui cependant existait à l'état potentiel et aurait pu être précisé théoriquement, au moins dans le domaine $d(\Delta_1)$.

Les relations entre les domaines Δ_1 et Δ_2 et les incréments paramétriques dans l'un et l'autre domaine fournissent des données précieuses sur la direction dans laquelle il convient d'orienter les expériences pour obtenir des synthèses partielles ou totales.

Les rapprochements faits au moyen d'incréments potentiels ou d'incréments précisés, dans la période historique, relient entre elles les dissymétries qui ont pour $D(t)$: les maladies, le sommeil, la vieillesse, etc. Historiquement, on attribue les progrès récents, dans les soins de la démence, à la considération suivante : une maladie qui peut avoir une origine chimique (absorption de champignons, d'ergot de seigle) doit comporter des cas de guérison purement chimiques. L'expérience l'a confirmé avec une ampleur inespérée.

L'importance des conséquences justifie qu'un effort considérable soit entrepris, même s'il ne doit aboutir qu'à limiter un peu le champ des recherches. Une bonne définition des paramètres indifférents et des paramètres efficaces de S_p suffirait pour que ces études théoriques jouent leur

rôle qui est d'orienter les recherches expérimentales. L'étude de Δ_1 et de $d(\Delta_1)$ ouvriront les voies d'accès à l'intérieur de Δ_2.

Dans le domaine Δ_2 proche de Δ_1, la structure des incréments de R_1 est la même que dans R_2. C'est ainsi que la synthèse des gros cristaux de spath d'Islande qui appartient encore à Δ_2 n'est pas si éloignée de celle du chlorure de sodium qui était en Δ_2 vers 1938.

Conclusion. — Évariste Galois a montré, vers 1830, qu'une définition comparative des nombres, envisagés en groupes et non pas seulement individuellement, permet d'accroître nos connaissances. Dans le même esprit, Pasteur a montré, vers 1860, que la définition comparative des systèmes expérimentaux permet, comme une balance, de relier des effets macroscopiques à des causes microscopiques.

La recherche méthodique de la relativité dans les définitions doit faire apparaître des causes subtiles, qui échappent à une définition individuelle des systèmes. Les diverses opérations qui permettent de passer de système en système, en suivant les trajectoires des espaces R_1, E_1, R_2, E_2 peuvent par leur multiplicité, accroître la précision de nos renseignements.

(*) Séance du 3 janvier 1962.

(1) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1915.

(2) M. Fréchet, *Les espaces abstraits*, Gauthier-Villars, Paris, 1928, p. 76.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur l'utilisation de l'énergie d'une vapeur ionisée chaude.* Note de MM. **Siegfried Klein** et **Maurice Surdin**, présentée par M. Francis Perrin.

La production d'électricité à l'aide d'une vapeur ionisée chaude est discutée. On montre qu'il est possible d'obtenir une force électromotrice relativement élevée dans un premier étage de l'usine, utilisant la conversion directe par l'effet mis en évidence par S. Klein. Dans un deuxième étage de l'usine, faisant suite au premier, on utiliserait l'énergie thermique de la vapeur suivant la méthode habituelle.

Dans deux Notes précédentes (1), (2) et dans un travail non encore publié, S. Klein a montré que, si dans une enceinte contenant une vapeur ionisée on introduit deux électrodes, l'une portée à une température supérieure, l'autre à une température inférieure à la température de condensation de la vapeur, on observe l'apparition d'une force électromotrice entre les deux électrodes. L'électrode la plus froide est l'électrode positive. Dans le cas où la source d'ionisation est une flamme oxydrique la f.é.m. est de l'ordre de 2 V.

On pourrait dès lors imaginer l'application d'un tel système à la génération d'électricité à partir d'une source thermique. En particulier, envisager une usine génératrice à deux étages, comme suit :

Un premier étage où la conversion d'énergie serait directe par l'effet mis en évidence par S. Klein : génération d'une f. é. m. à partir du plasma d'une flamme, de préférence ensemencée d'un sel convenablement choisi, afin d'augmenter le taux d'ionisation.

Un deuxième étage, faisant suite au premier, où l'on utiliserait l'énergie thermique restante de la flamme suivant la méthode habituelle.

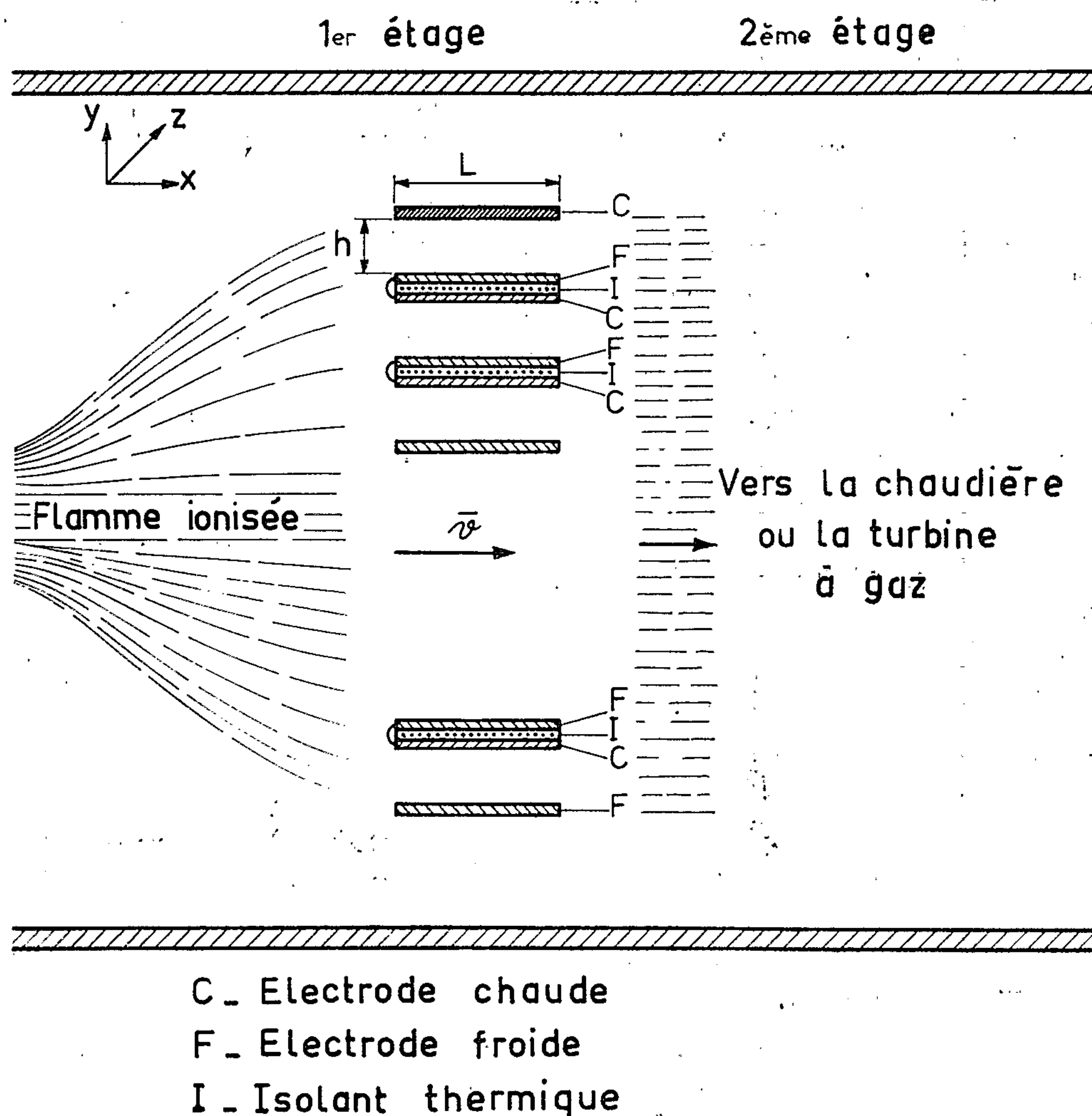
Afin de rendre plus pratique l'exploitation de l'étage de conversion directe, il nous a paru nécessaire d'étudier un système qui permettrait de multiplier la f. é. m. de 2 V qu'on obtient avec une cellule unique.

Or, tenant compte d'une expérience récente (3) et d'une théorie simplifiée du phénomène (4), on a montré que le montage de la figure 1 permet de multiplier la f. é. m. obtenue dans une cellule unique par le nombre de cellules utilisées. Dans ce montage, l'électrode froide d'une cellule est isolée thermiquement de l'électrode chaude de la cellule suivante mais lui est reliée électriquement.

D'autre part, si l'on désire collecter la totalité des électrons et des ions il faut accroître la longueur L de l'électrode (on considère ici des électrodes planes infiniment étendues dans la direction z) ou bien diminuer la distance h entre l'électrode chaude et froide, ou encore diminuer la vitesse v d'écoulement du gaz chaud.

Cependant, ce faisant, on accroîtrait en même temps le débit du gaz neutre qui vient frapper l'électrode froide et qui s'y condense, d'où une diminution de l'énergie utilisable dans le deuxième étage de l'usine.

Des considérations simples montrent qu'on collecte pratiquement toutes les charges si l'on choisit les dimensions des tuyères de sorte que $V_i \geq vh/L$. V_i est la vitesse moyenne acquise par les ions dans la direction de la paroi froide. On note, en passant, l'intérêt de choisir un h faible, c'est-à-dire d'utiliser des flammes plates.



Dans le cas où $V_i = vh/L$, la proportion des molécules neutres chaudes perdues, pour le deuxième étage de l'usine, par condensation sur la paroi froide est donnée approximativement par $p = V_0/V_i$, où V_0 est la vitesse moyenne de diffusion des neutres vers la paroi froide.

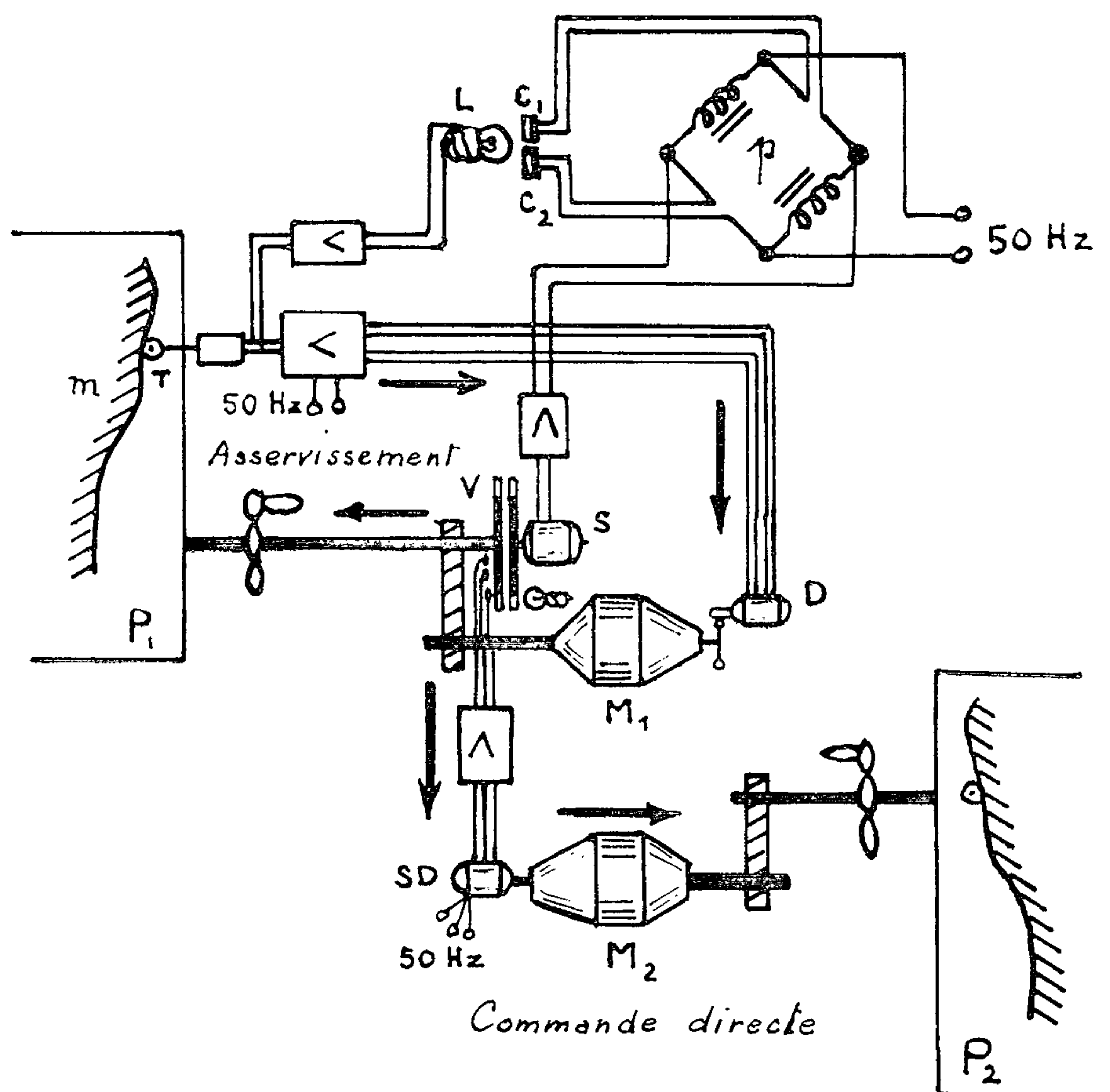
Pour une flamme de chalumeau oxydrique une estimation approximative donne $p \simeq 30\%$.

(1) S. Klein, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 657.
(2) S. Klein, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2492.
(3) S. Klein, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1946.
(4) M. Surdin, *Sur la conversion d'énergie par jet de vapeur ionisée* (sous presse).

ÉLECTRONIQUE. — *Emploi de ponts déphaseurs à commande électronique pour la compensation de « l'angle d'erreur » d'un asservissement, ainsi que pour l'obtention de courants polyphasés de fréquence variable.* Note (*) de MM. **Vladimir Gavreau**, **Marcel Miane** et **Albert Calaora**, transmise par M. Gustave Ribaud.

On sait qu'une commande avec asservissement est d'autant plus souple et plus stable, qu'on admet un « angle d'erreur » plus grand; cet angle varie avec la vitesse. Or, lorsque la commande avec asservissement est suivie d'une commande ou télécommande directe (sans asservissement), un angle de correction variable, compensant l'angle d'erreur, peut être introduit dans cette dernière.

Comme le montre la figure, la maquette à reproduire (m), placée sur le plateau d'une fraiseuse (P_1) est explorée par un tâteur (T) comportant un microphone (ou un transformateur différentiel). Ce tâteur fournit une tension variable alternative, utilisée d'une part pour la commande d'un petit servo-moteur diphasé (D) et, d'autre part, pour la commande d'un pont déphaseur (p), en éclairant plus ou moins fortement les cellules



photoélectriques à résistance (C_1) et (C_2) par la lampe (L). Au lieu des cellules photoélectriques, on peut aussi utiliser, comme résistances variables, des transistors ou des tubes électroniques.

Le moteur diphasé (D) tourne les balais de notre moteur à collecteur fixe (M_1) [1] qui commande le plateau (P_1) de la fraiseuse et entraîne en même temps l'un des disques d'une sirène différentielle photoélectrique (W) [2]. L'autre disque de cette sirène est entraîné à vitesse constante par un petit moteur synchrone monophasé (S) alimenté, avec un déphasage convenable, à travers le pont (*p*). Ainsi, la sirène différentielle (V) fournit un courant de commande de fréquence variable avec un déphasage correcteur convenable, compensant l'angle d'erreur dû à l'asservissement. Ce courant actionne un selsyn différentiel (SD) entraînant les balais tournants du moteur à collecteur fixe (M_2) qui commande le plateau (P_2) d'une autre fraiseuse, utilisée pour l'usinage d'une pièce qui sera géométriquement semblable à la maquette (*m*).

Les courants de commande ainsi corrigés, peuvent être enregistrés et reproduits par un magnétophone ordinaire. On enregistre une seule phase, et, lors de la reproduction, on reconstitue les deux autres phases du courant triphasé à fréquence variable, en utilisant deux ponts déphaseurs tels que (*p*) (*figure*). On fait varier leurs résistances proportionnellement à la fréquence, de façon à maintenir constants les déphasages de 120°.

Ces même types de ponts déphaseurs à commande électronique peuvent être utilisés pour la commande automatique de régulateurs à thyratrons, par déphasage variable de la tension grille, en particulier pour l'alimentation à intensité constante des moteurs à collecteur fixe (amplificateurs de couple mécanique).

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) Brevets C. N. R. S. nos 1.142.019 et 1.232.357.

(2) Brevet C. N. R. S. no 1.176.961.

(*Centre de Recherches Scientifiques, Industrielles et Maritimes, Marseille.*)

PHYSIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Diffusion du cæsium à travers une paroi chaude de tantale.* Note de M. **Jean-Michel Rocard**, transmise par M. Louis Néel.

Une expérience est décrite qui semble prouver l'importance de la diffusion de la vapeur de cæsium à travers une membrane chaude de tantale.

Généralement, dans une diode à cæsium (ou autre métal alcalin), une électrode en tungstène (ou autre métal réfractaire) chauffée à la température T est « noyée » dans la vapeur de cæsium à la pression p_{Cs} ainsi du reste que la deuxième électrode qui sert de collecteur (1). L'objet de cette Note est de présenter une façon originale d'introduire la vapeur du métal alcalin et de décrite les résultats expérimentaux obtenus.

La figure 1 représente un schéma de cette nouvelle diode à cæsium. Au lieu d'être « noyée » dans la vapeur de cæsium, l'électrode émettrice E n'a qu'une surface en contact avec elle : celle qui constitue une des parois de la chambre B. Cette électrode E a été construite à partir d'un tube de tantale de 0,152 cm de diamètre extérieur, et de 0,102 cm de diamètre intérieur. La partie centrale du tube en face du collecteur C_1 et des anneaux de garde C_2, C_3 a eu son diamètre extérieur réduit de sorte que l'épaisseur de la paroi de l'émetteur proprement dit est d'environ 0,005 cm. Le tube de tantale fermé à une extrémité est soudé, de l'autre côté, à un tube de kovar. Les techniques classiques de soufflage de verre sont utilisées pour compléter le tube. Une pompe à vide, qui permet d'atteindre des pressions de l'ordre de 10^{-9} mm Hg, a été employée pour évacuer les deux chambres A et B de ce tube (qui ont été auparavant vérifiées étanches l'une par rapport à l'autre) pendant chauffage au four (environ 320°C) et dégazage des électrodes (maximum $T_E = 2\,500$°K pendant environ 10 h). Une fois le vide atteint, les deux chambres A et B sont scellées et le cæsium est introduit dans B. L'émetteur est alors chauffé à la température T_E d'environ 2 300°K à l'aide d'un courant haché de fréquence 60 c/s. En utilisant un tel courant de chauffage, il est possible, pendant les demi-périodes de non-courant, d'observer les courants émis, électronique et ionique, à travers une résistance de charge qui relie le collecteur à l'émetteur (2). Les parois de la chambre B sont chauffées de sorte que la pression de la vapeur de cæsium soit environ 5.10^{-3} mm Hg. La pression de cæsium dans la chambre A est réduite au minimum grâce à une trappe à basse température (celle de l'air liquide par exemple).

Au début de l'expérience ($T_E = 2\,300$°K et $p_{Cs} = 5.10^{-3}$ mm Hg dans B, $p_{Cs} = 0$ dans A), le courant électronique est limité par les effets de la charge d'espace, la distance entre collecteur et émetteur étant de l'ordre de 0,19 cm. La caractéristique volt-ampère de la diode est identique

à celle d'une diode à vide. Au cours du temps cette caractéristique change; au bout de quelques jours en effet la courbe volt-ampère correspond à celle d'une diode à cæsium. Sur la figure 2 on a représenté : *a.* en pointillé la courbe I-V qui correspond à une diode à vide et peut être représentée en première approximation par la relation

$$I = \frac{1}{9\pi}\left(\frac{2e}{m}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{V^{\frac{3}{2}}}{d^2};$$

dans le cas d'une diode plane, e et m étant la charge et la masse électroniques, V et d étant le potentiel et la distance entre les électrodes; *b.* en trait plein la courbe I-V d'une diode à basse pression de cæsium qui peut être représentée par les deux relations suivantes :

$$I = I_c = AT^2 \exp\left(\frac{-e\Phi_c}{kT}\right) \qquad \text{pour} \quad |V| \leqq \Phi_c - \Phi_a$$

et

$$I = I_c \exp\left[\left(\frac{-e}{kT}\right)(|V| - \Phi_c + \Phi_a)\right] \qquad \text{pour} \quad |V| > \Phi_c - \Phi_a,$$

où I_c est donné par la relation de Richardson, Φ_c et Φ_a sont les travaux de sortie de l'émetteur et du collecteur respectivement, T la température de l'émetteur et k la constante de Boltzmann. Le fait que durant la période de quelques jours (avec les conditions indiquées de T_E et p_{Cs}) la caractéristique d'émission de la diode change de la position a à la position b peut être interprété de la façon suivante : le flux d'atomes de cæsium à l'intérieur du tube de tantale donne naissance à une adsorption et une diffusion dudit cæsium à travers la paroi chaude de tantale. L'accroissement de la concentration de cæsium à l'intérieur du tantale et le temps de traversée dépendent (intuitivement) de la pression de vapeur de cæsium, de la température et de l'épaisseur de l'émetteur. Les conditions de l'état stationnaire seront dites atteintes quand les courants électronique et ionique ne seront plus fonction du temps. Il est impossible, en l'état actuel des choses, de donner des chiffres précis en ce qui concerne les coefficients d'adsorption, de diffusion ou d'émission ionique. Il est possible, d'autre part, que l'utilisation d'autres métaux alcalin ou réfractaire conduise à de meilleurs résultats en ce qui concerne l'émission électronique ou ionique. Dans le cas de l'expérience décrite ($T_E = 2\,300^\circ$K, $p_{Cs} = 5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg dans B) la densité de courant électronique a été mesurée égale à 50 mA/cm² et la densité de courant ionique a été estimée de l'ordre de 1 mA/cm².

Les réactions des métaux alcalins sur les soudures métal-métal et métal-verre ont été la cause de plusieurs échecs de tubes similaires et ont empêché la vérification importante de l'étanchéité des deux chambres A et B. En dépit de cette restriction, l'interprétation des phénomènes décrits dans cette Note est confirmée par les travaux d'autres chercheurs ([3]), ([4]). Goddard signale en effet la possibilité d'obtenir des ions de potassium par

diffusion au travers d'une paroi chaude de platine. G. M. Mc Cracken et H. M. Love donnent des valeurs des coefficients de diffusion des isotopes du lithium à travers du tungstène pour des températures comprises entre 1 000 et 1 400°K. L'extrapolation de leurs résultats pour des températures égales ou supérieures à 2 500°K et pour des atomes de cæsium conduit à des valeurs relativement importantes du coefficient de diffusion.

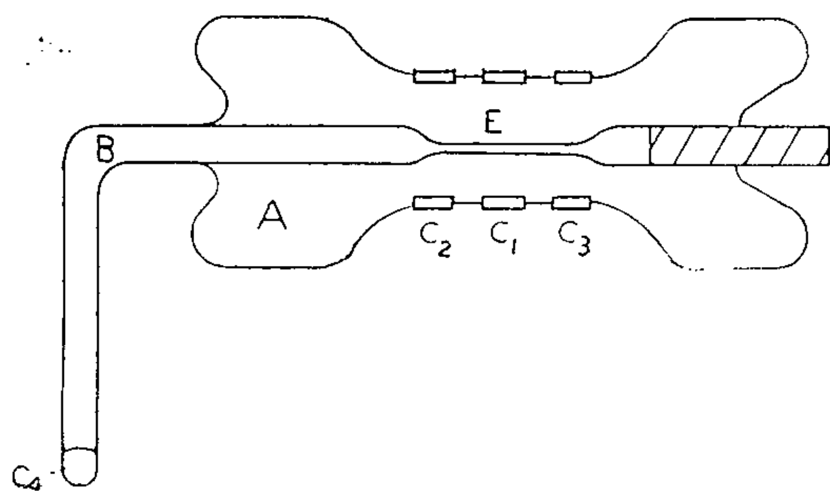


Fig. 1.

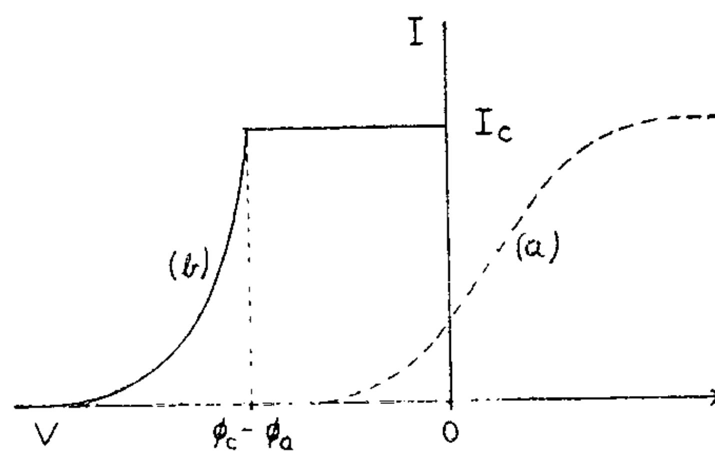


Fig. 2.

Fig. 1. — Représentation schématique d'une diode à cæsium.
Fig. 2. — Courbes volt-ampère pour (a) une diode à vide et (b) une diode à basse pression de cæsium.

Malgré ces travaux, la plupart des chercheurs estiment, à la suite de Langmuir et de ses collaborateurs, que les phénomènes de surface dans les diodes à métal alcalin sont prépondérants. Pourtant Taylor et Langmuir ([5]) eux-mêmes ont signalé, pour l'obtention de résultats reproductibles dans le domaine de température compris entre 1 200 et 1 500°K, l'importance du phénomène de « vieillissement » qui consiste à chauffer en présence de la vapeur de cæsium l'émetteur de tungstène à une température égale ou supérieure à 2 600°K pendant plusieurs heures. Il est trop tôt pour tirer des conclusions définitives, mais il est certain, dès à présent, que, si la diffusion de cæsium est importante dans une paroi de tantale à 2 300°K, il faut en tenir compte dans le phénomène de vieillissement.

([1]) H. Huber et J. Bensimon, *Ann. Radioélectr.*, 16, 1961, p. 155.
([2]) K. G. Hernqvist, M. Kanefsky et F. H. Norman, *R. C. A. Review*, 19, 1958, p. 244.
([3]) M. Goddard, U. S. Patent, 1927.
([4]) G. M. Mc Cracken et H. M. Love, *Phys. Rev. Letters*, 5, 1960, p. 201.
([5]) J. B. Taylor et I. Langmuir, *Phys. Rev.*, 44, 1933, p. 423.

(*Electro-Radiation, Inc., Los Angeles 64, California.*)

OPTIQUE. — *Utilisation de la réflexion totale pour l'étude de couches minces faiblement absorbantes.* Note de M. **Florin Abelès** et Mlle **Claude Bazin**, présentée par M. Jean Lecomte.

On indique les formules explicites destinées à calculer les facteurs de réflexion d'une couche mince absorbante utilisée sous une incidence correspondant à la réflexion totale au passage couche-air. Comparaison entre les absorptions obtenues dans ce cas et dans celui de l'incidence normale. Formules permettant un calcul simplifié de l'indice complexe de la couche mince à partir des mesures des facteurs de réflexion pour des vibrations perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence, l'épaisseur de la couche et l'incidence étant connues.

On sait qu'une substance absorbante est caractérisée par un indice de réfraction complexe $n - ik$. Or il est difficile de mettre en évidence et de mesurer des k faibles. Comme l'étude des bandes d'absorption et des très faibles absorptions représente un problème ardu et qui se pose fréquemment, nous avons employé une méthode plus sensible que la plupart de celles qui ont déjà été utilisées.

Principe. — Jusqu'à présent, les mesures étaient faites principalement en incidence normale ([1]), ([2]), ([3]). On mesurait les facteurs de réflexion R et de transmission T, et l'on en déduisait le facteur d'absorption $\mathcal{A} = 1 - R - T$, ainsi que les caractéristiques de la couche (n, k, et son épaisseur d). On obtient une indication plus directe sur l'absorption en travaillant en réflexion totale. Si une couche mince est déposée sur la base d'un prisme à réflexion totale, R est égal à l'unité si elle est non absorbante ($k = 0$), et cela, quelles que soient son épaisseur et la polarisation de la lumière incidente. Si $k \neq 0$, R est inférieur à l'unité. Il s'ensuit que, si l'on veut déterminer l'absorption dans une couche mince, il suffit de la déposer sur la base d'un prisme à réflexion totale et de comparer les facteurs de réflexion des surfaces traitée et non traitée. Une différence entre eux indique, soit que $k \neq 0$, soit que la couche est diffusante. Ce dernier cas a été examiné par Bousquet ([4]). Nous ne considérons que des couches absorbantes à l'exclusion de toute diffusion. Nous nous proposons d'indiquer les formules explicites utilisables, d'une manière générale, pour calculer les facteurs de réflexion d'une couche absorbante étudiée sous une incidence correspondant à la réflexion totale au passage couche-air; de comparer les absorptions qu'on obtient dans ce cas et dans celui de l'incidence normale avec des couches faiblement absorbantes; de donner, enfin, les formules qui permettent un calcul simplifié de $n - ik$, lorsque l'épaisseur d de la couche possède une valeur telle que $\gamma = 4\pi d/\lambda$ n'est pas trop grand.

Formules. — Nous désignerons par n_0 l'indice du premier milieu (prisme), et par n_s celui du dernier milieu (air). L'angle d'incidence dans le premier milieu est φ_0. Dans le cas de la réflexion totale, nous devons distinguer les vibrations perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence.

Compte tenu des expressions générales de R [5], on peut l'écrire ici sous la forme

$$\mathrm{R}=\frac{abe^{q\gamma}+cde^{-q\gamma}+2r\cos p\gamma+2s\sin p\gamma}{bde^{q\gamma}+ace^{-q\gamma}+2t\cos p\gamma+2u\sin p\gamma}.$$

Pour la vibration perpendiculaire au plan d'incidence, nous avons

$$\mathrm{Y}_0=n_0\cos\varphi_0,\qquad (p-iq)^2=(n-ik)^2-n_0^2\sin^2\varphi_0,\qquad \alpha^2=n_0^2\sin^2\varphi_0-n_s^2;$$

$$a=(\mathrm{Y}_0-p)^2+q^2,\qquad c=p^2+(q-\alpha)^2;$$

$$b=p^2+(q+\alpha)^2,\qquad d=(\mathrm{Y}_0+p)^2+q^2;$$

$$\left.\begin{matrix}r\\t\end{matrix}\right\}=(\mathrm{Y}_0^2-p^2-q^2)(p^2+q^2-\alpha^2)\pm 4\mathrm{Y}_0pq\alpha;$$

$$\left.\begin{matrix}s\\u\end{matrix}\right\}=\mp 2\mathrm{Y}_0q(p^2+q^2-\alpha^2)+2p\alpha(\mathrm{Y}_0^2-p^2-q^2).$$

Pour la vibration parallèle au plan d'incidence, on effectue les substitutions suivantes :

$$\mathrm{Y}_0\to\mathrm{Z}_0=\frac{n_0}{\cos\varphi_0},\qquad p-iq\to\mathrm{A}-i\mathrm{B}=\frac{(n-ik)^2}{p-iq},\qquad \alpha\to\frac{n_s^2}{\alpha},$$

sauf dans les termes contenant des fonctions exponentielles ou trigonométriques.

Exemples numériques. — Nous avons étudié des couches pour lesquelles $n=2{,}3$ et $1{,}36$ pour différentes valeurs de φ_0 (45, 60 et 75°) et de k (0,01 et 0,001), n_0 étant pris égal à 1,5, et γ étant compris entre 0 et 20. Nous avons constaté que $\mathfrak{A}=1-\mathrm{R}$ est une fonction oscillante de γ. Les courbes représentatives de tous les calculs effectués sur une machine à calculer I. B. M. 650 seront présentées dans une publication ultérieure plus détaillée. Ici nous voulons surtout insister sur la sensibilité de notre méthode. Dans le cas de l'incidence normale, Koppelmann et Krebs ont montré que $\mathfrak{A}/\mathrm{T}=k\gamma$, lorsque $k\gamma$ est suffisamment petit. Nous allons comparer les valeurs de l'absorption en incidence normale et en incidence oblique.

Pour $n=2{,}3$, $k=0{,}001$, $\varphi_0=60^\circ$ et $\gamma=2$, nous obtenons $\mathrm{R}_\perp=0{,}9976$ et $\mathrm{R}_\parallel=0{,}9944$; soit, pour la vibration parallèle, une absorption $\mathfrak{A}_\parallel=0{,}0056$.

Pour les mêmes valeurs de n, k et γ, l'absorption en incidence normale est $\mathfrak{A}\simeq 0{,}0016$. La méthode que nous proposons apparaît environ trois fois plus sensible. D'une manière générale, pour $1{,}36\leqq n\leqq 2{,}3$, $\mathfrak{A}\geqq 2{,}5\,k\gamma$. Dans le cas de la vibration perpendiculaire, il est difficile de donner une inégalité aussi simple, du fait des oscillations trop nombreuses de $\mathfrak{A}_\perp$.

Détermination de n et k. — Si l'épaisseur de la couche est connue, les mesures de $\mathrm{R}_\perp$ et de $\mathrm{R}_\parallel$ fournissent un système de deux équations à deux inconnues p et q. Dans le cas général, sa résolution s'effectuera par une méthode analogue à celle de Murmann [6]. Lorsque $q\gamma$ est suffisamment petit, q étant lui-même très petit, on peut utiliser une expression simplifiée de R, obtenue en se limitant aux termes du premier ordre en q. On peut

montrer que, dans ce cas, on aboutit au système de deux équations suivant :

$$
(\mathrm{S})\quad \left\{
\begin{aligned}
q &= \frac{1-R_{\perp}}{1+R_{\perp}} \\
&\quad\times \frac{(Y_0^2+p^2)(p^2+\alpha^2)+(Y_0^2-p^2)(p^2-\alpha^2)\cos p\gamma+2p\alpha(Y_0^2-p^2)\sin p\gamma}{2Y_0 p\gamma(p^2+\alpha^2)+4Y_0 p\alpha-4Y_0 p\alpha\cos p\gamma+2Y_0(p^2-\alpha^2)\sin p\gamma}, \\
q &= \frac{1-R_{\parallel}}{1+R_{\parallel}} \\
&\quad\times \frac{(Z_0^2+A^2)(A^2+\beta^2)+(Z_0^2-A^2)(A^2-\beta^2)\cos p\gamma+2A\beta(Z_0^2-A^2)\sin p\gamma}{\left\{\begin{array}{l} 2Z_0A(A^2+\beta^2)\gamma \\ \quad +\left(1-\dfrac{n_0^2\sin^2\varphi_0}{p^2}\right)[4Z_0A\beta-4Z_0A\beta\cos p\gamma+2Z_0(A^2-\beta^2)\sin p\gamma] \end{array}\right\}}, \\
&\text{avec}\quad \beta=\frac{n_s^2}{\alpha}.
\end{aligned}
\right.
$$

Connaissant p et q, on déduit n et k. Dans le cas où $n = 1{,}36$, $k = 0{,}001$, $\varphi_0 = 60^\circ$, $n_0 = 1{,}5$, $\gamma = 14$, la résolution du système (S) fournit la solution $n = 1{,}3598$, $k = 0{,}001005$. L'influence des erreurs de mesure n'est pas trop grande. En effet, lorsque $\Delta R = \pm\, 0{,}005$, $\Delta n/n \leqq 0{,}001$, tandis que l'erreur relative sur k ne dépasse pas quelques centièmes. Une erreur relative de $0{,}005$ sur l'épaisseur, c'est-à-dire $\Delta\gamma = 0{,}005\,\gamma$ entraîne $\Delta n/n \leqq 0{,}0003$ et $\Delta k/k \leqq 0{,}003$.

(1) P. Giacomo, *Revue d'Optique*, 35, nos 8-9, 1956.
(2) J. F. Hall et W. F. C. Fergusson, *J. Opt. Soc. Amer.*, 45, 1955, p. 714.
(3) G. Koppelmann et K. Krebs, *Z. Phys.*, 156, 1959, p. 38.
(4) P. Bousquet, *Ann. Phys.*, 2, 1957, p. 163.
(5) F. Abelès, *Ann. Phys.*, 5, 1950, p. 706.
(6) H. Murmann, *Z. Phys.*, 80, 1933, p. 161.

RAYONS X. — *Spectres* L *du chrome métallique.*

Note (*) de Mme **Christiane Bonnelle**, présentée par M. Francis Perrin.

Les bandes d'émission $L\alpha$ et $L\beta$ et les discontinuités d'absorption L_{II} et L_{III} du chrome métallique ont été observées et mesurées par diffraction sur un cristal à grand paramètre, dans un spectrographe à focalisation du Laboratoire de Chimie physique de Paris.

Situés au-delà de 21 Å, les spectres d'émission L du chrome ont été jusqu'ici étudiés au moyen de spectrographes à réseaux. Les bandes $L\alpha$ et $L\beta$ ont été observées, entre autre, par F. Tyren [1] qui en a mesuré les longueurs d'ondes puis par H. W. B. Skinner [2], à l'aide de réseaux concaves. Les discontinuités d'absorptions L n'avaient pas été observées [3].

Dans le cadre d'un travail d'ensemble sur les métaux de transition, il était intéressant de rechercher la forme et la largeur de la bande $L\alpha$ du chrome, ainsi que la position de la discontinuité d'absorption L_{III} par rapport à de cette bande.

Une lame cristalline de prochlorite, de caractéristiques décrites par ailleurs [4], a été utilisée par réflexion sous une courbure de 250 mm dans l'un des spectrographes sous vide du laboratoire [5]. Il a ainsi été possible d'observer les bandes $L\alpha$ et $L\beta$ et les discontinuités d'absorption L_{II} et L_{III}, en premier ordre, sous un angle de Bragg moyen d'environ 40°, avec une dispersion de 1,85 eV/mm sur le cliché original.

Surfaces émissives et écrans absorbants ont été obtenus par évaporation sous vide de dépôts métalliques, de quelques centaines d'angströms d'épaisseur, contrôlés par diffraction électronique.

La bande d'émission a été étudiée dans des conditions expérimentales telles que la réabsorption dans l'anticathode reste faible. Pour permettre le dépouillement des clichés d'absorption, la distribution spectrale a été étudiée au préalable, en l'absence d'absorbant; le rayonnement continu est très peu intense dans ce domaine de longueur d'onde, ce qui rend difficile l'observation des discontinuités d'absorption.

Les longueurs d'onde des maximums d'intensité de $L\alpha$ et $L\beta$ et des points d'inflexion des discontinuités L_{II} et L_{III} ont été déterminées. Les mesures sont effectuées sur des microphotogrammes obtenus à partir des clichés originaux à l'aide d'un appareil de Kipp, modifié au Laboratoire. Les raies de référence utilisées sont les raies M du tantale et du tungstène réfléchies en troisième ordre. La dispersion variant fortement d'un point à l'autre du cliché, il en a été tenu compte à l'aide de la formule établie par P. Haglund [6] et déduite de la géométrie du montage. Ces résultats

sont groupés dans le tableau I, où figurent les longueurs d'onde converties en angströms, et les énergies correspondantes, exprimées en électrons-volts, à l'aide des facteurs de conversion donnés par Mlle Y. Cauchois (7).

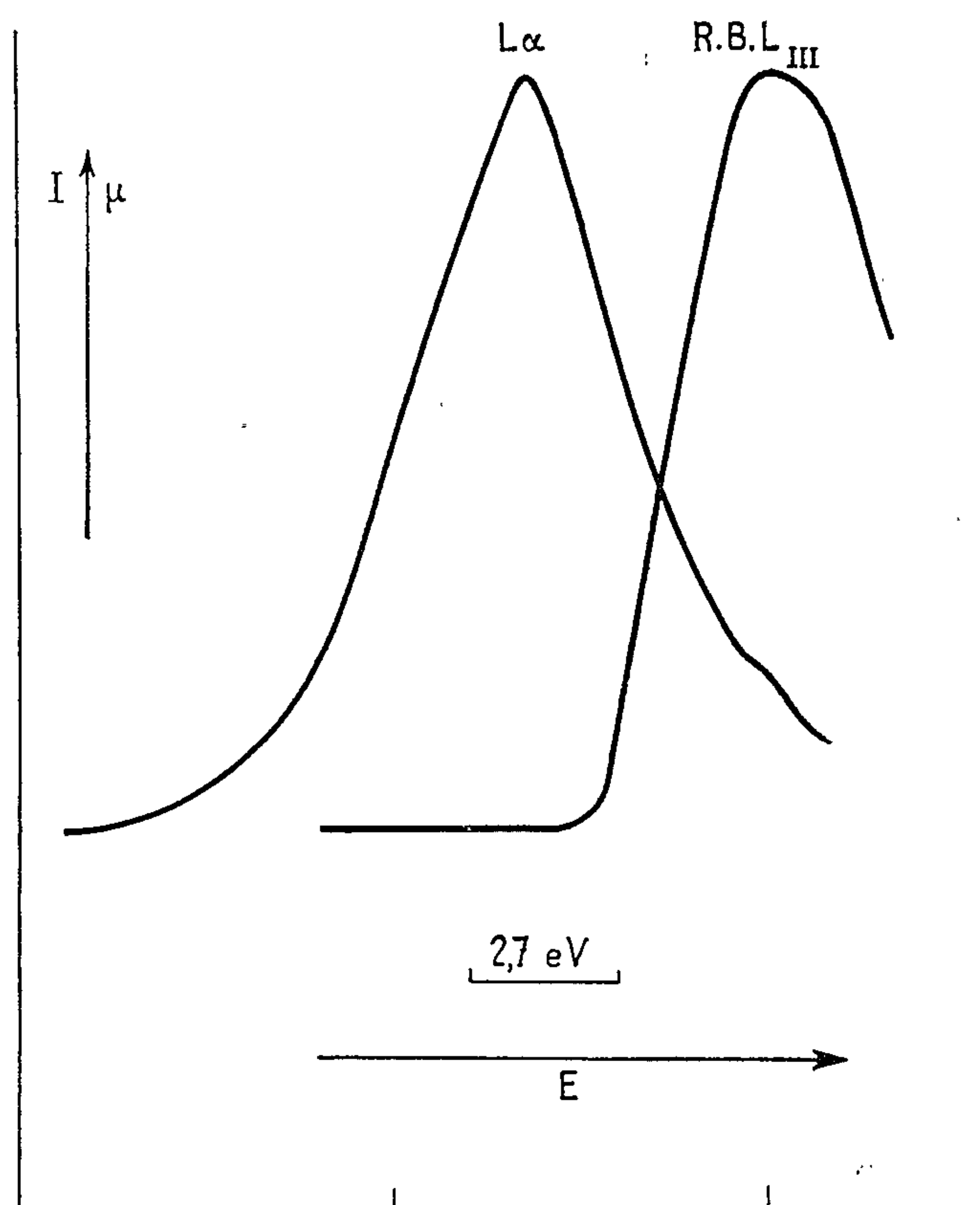
TABLEAU I.

	λ(Å).	E(eV).
$L\alpha$	21,700 ± 0,002	571,2
$L\beta$.................	21,35 ± 0,01	580,6
L_{III}	21,60 ± 0,01	573,8
L_{II}.................	21,26 ± 0,01	583,0

De plus, la courbe expérimentale d'intensité en fonction de l'énergie pour la bande $L\alpha$ a été établie. Elle est reproduite sur la figure 1. Sur cette figure, est également tracée la variation du coefficient d'absorption pour la discontinuité L_{III}.

La largeur de la bande $L\alpha$ observée à mi-hauteur est égale à 4,5 ± 0,2 eV. Sa largeur à la base est estimée à 7,0 ± 0,3 eV. La bande présente une légère asymétrie du côté des grandes longueurs d'onde.

Le point d'inflexion de la discontinuité L_{III} est situé à 2,6 ± 0,2 eV du sommet $L\alpha$. Les absorptions L_{III} et L_{II} présentent sur les clichés des raies blanches (correspondant à des maximums du coefficient d'absorption) larges et peu profondes. Les valeurs indiquées n'ont pas été corrigées pour le pouvoir de résolution de l'appareil.



Les résultats obtenus ici pour le chrome ne peuvent pas être discutés indépendamment de ceux obtenus pour les métaux de transition qui le suivent dans le tableau périodique. Disons seulement que les caractères généraux de la bande $L\alpha$ et de l'absorption L_{III} présentées sur la figure 1 semblent en accord, qualitativement, avec la courbe de densité d'états calculée par M. Asdente et J. Friedel (8) à l'aide de l'approximation des liaisons fortes, et avec d'autres informations expérimentales, sur certaines propriétes, de ce métal.

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) F. Tyren, *Ark. f. Mat. Ast. O. fysik*, 25 A, n° 32, 1937.

(2) H. W. B. Skinner, T. G. Bullen et J. E. Johnsson, *Phil. Mag.*, 7e série, 45, 1954.

(3) Il semble en effet difficile d'attribuer au chrome les mesures de discontinuités d'absorption de H. Neufeldt (*Z. f. Physik*, 68, 1931, p. 659.) qui se situent à un ou plusieurs angströms de la région où elles se placent réellement.

(4) Communication à la Société française de Minéralogie et de Cristallographie par Mlle Y. Cauchois, M. J. Orcel et l'auteur.

(5) Y. Cauchois, *J. Phys. Rad.*, 6, 1945, p. 89.

(6) P. Haglund, *Ark. Mat. Astr. O. fysik*, 28 A, n° 8, 1941.

(7) Y. Cauchois, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 113.

(8) M. Asdente et J. Friedel, *Phys. Rev.*, 124, 1961, p. 384.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Calcul des sections efficaces de capture des électrons par les défauts de réseau dans les couches minces de sulfure de cadmium.* Note de Mme **Renata Chaves** (1), présentée par M. Louis de Broglie.

L'interprétation des courbes de décroissance de la photoconductibilité dans les couches minces de sulfure de cadmium permet de déterminer les sections efficaces de capture des électrons par des centres représentant différents états de charge dans le réseau.

Les couches minces de sulfure de cadmium sont préparées par sublimation de sulfure de cadmium sous vide, et ont toujours un excès de cadmium. Parfois on ajoute au sulfure de cadmium 0,01 à 0,1 % de chlorure ou sulfure de cuivre, argent, cobalt, etc. Les couches minces ne deviennent photosensibles qu'après un traitement thermique de plusieurs heures. Les électrodes sont en amalgame indium-gallium ou indium évaporé.

Nous avons fait l'étude des courbes de décroissance de la photoconductibilité, en utilisant soit un générateur d'éclairs d'une durée de 0,2 μs (courbes 1, 2 et 3), soit un obturateur dont la durée d'ouverture est de 2 ms (courbes 4, 5 et 6). L'échantillon a été également éclairé pendant une demi-heure, et la partie finale de la courbe de décroissance a été enregistrée (courbes 7 et 8). La source de lumière dans les derniers cas a été une lampe à filament de tungstène avec un filtre interférentiel ($\lambda_{max} = 5\,000$ Å) ou un filtre C Zeiss ($\lambda_{max} = 4\,500$ Å). Les courbes ont été tracées à la température de 77, 300 et 500°K.

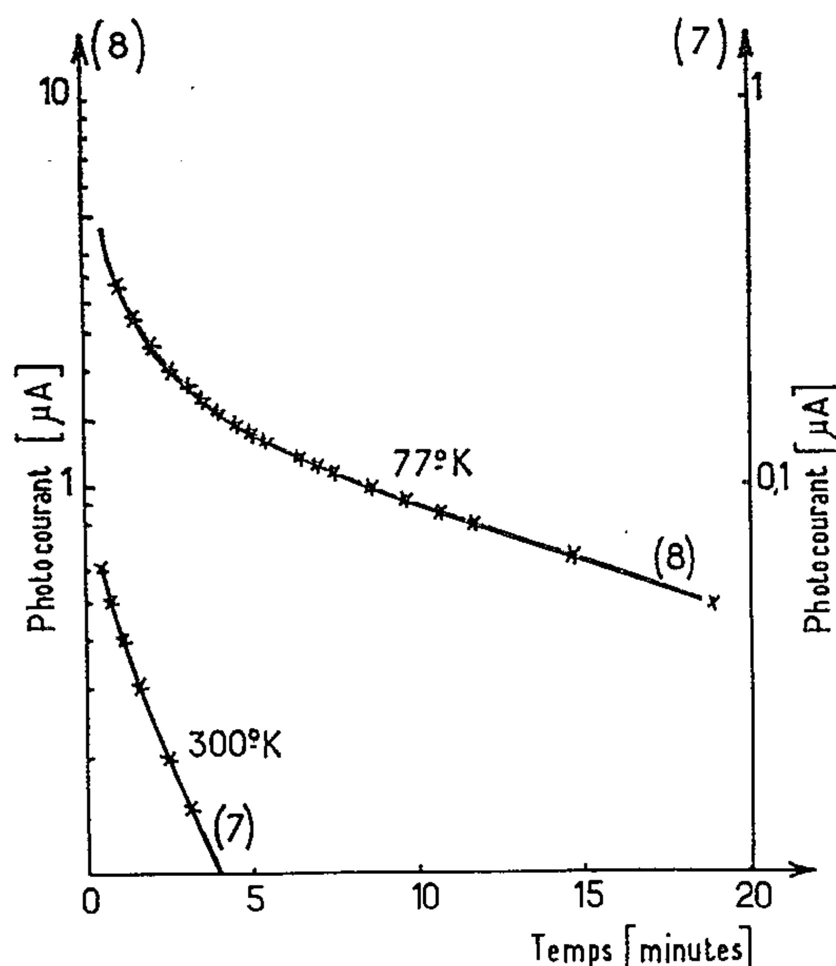
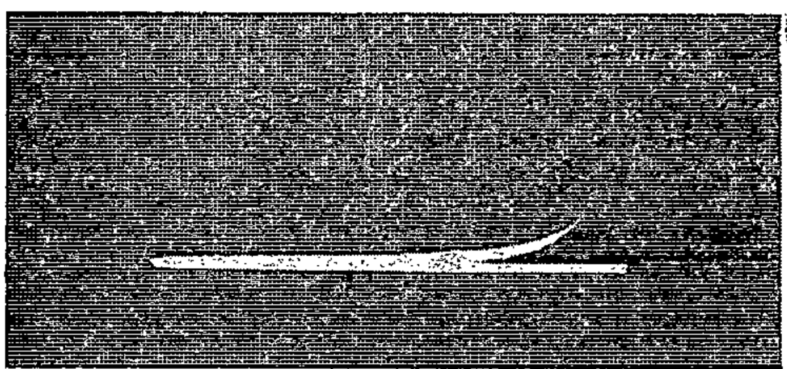
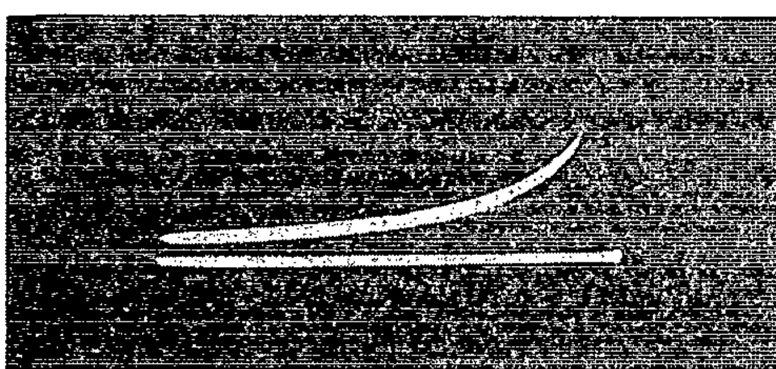


Fig. 1. — l-distance entre deux traits consécutifs.

Pour expliquer les résultats obtenus, nous allons admettre que la recombinaison directe électron-trou est négligeable, parce que les couches minces ne présentent pas de luminescence verte quand elles sont éclairées par la lumière ultraviolette. Donc, la recombinaison doit se faire à travers les centres qui se placent dans la bande interdite.



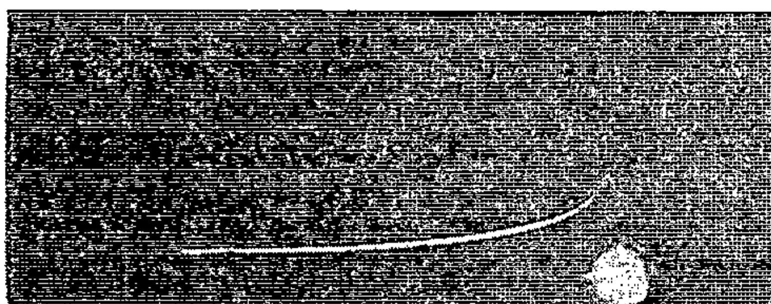
Courbe 1. — 300°K, 0,5 V/l, 5 μs/l.



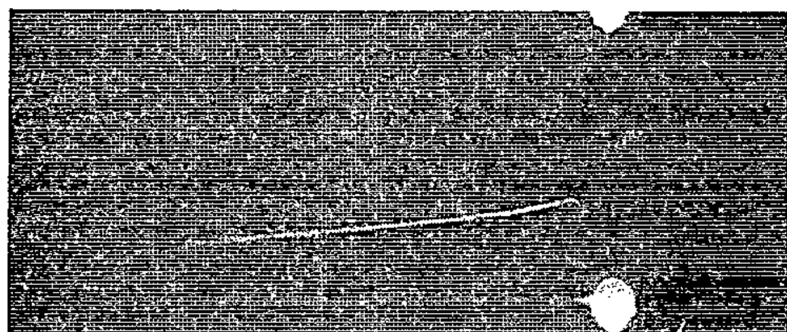
Courbe 2. — 300°K, 0,5 V/l, 5 μs/l.



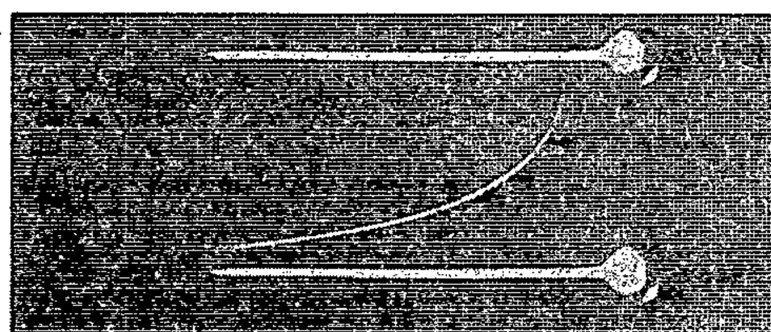
Courbe 3. — 77°K, 0,05 V/l, 20 μs/l.



Courbe 4. — 300°K, 0,02 V/l, 2 ms/l.



Courbe 5. — 77°K, 0,02 V/l, 2 ms/l.



Courbe 6. — 300°K, 0,2 V/l, 2 ms/l.
Lumière blanche.

Si nous admettons que le gaz d'électrons n'est pas dégénéré, τ_n (durée de vie des électrons) est donné par $\tau_n = 1/[(n - n_0)\,v\sigma_n]$ dans le cas où $n \gg p$, $n \gg n_0$, $p \gg p_0$, $n_1 \ll n_0$, $\langle c_n \rangle n_1 \ll \langle c_p \rangle p$. n_0, p_0 valeurs de n et p en équilibre thermique; $\langle c_n \rangle$, valeur moyenne de $(v\sigma_n)$ sur tous les états d'énergie de la bande de conduction; v, vitesse thermique des électrons; σ_n, section efficace de capture des électrons par un centre; $n_1 = \mathrm{N}_c \exp(\mathrm{E}_t - \mathrm{E}_c)/k\mathrm{T}$, E_t niveau d'énergie des centres de recombinaison.

Le calcul des sections efficaces de capture des électrons permet d'obtenir les résultats suivants :

1° à partir des courbes 1, 2, 3 et 4 :

$\sigma_1 \sim 0,9 \cdot 10^{-17}\ \mathrm{cm}^2$, $\sigma_2 \cong 0,4 \cdot 10^{-17}\ \mathrm{cm}^2$, $\sigma_3 \sim 0,6 \cdot 10^{-17}\ \mathrm{cm}^2$, $\sigma_4 \cong 0,4 \cdot 10^{-17}\ \mathrm{cm}^2$;

2° à partir des courbes 5, 6 et 7 :

$$\sigma_5 \cong 0{,}6.10^{-18}\ \text{cm}^2, \qquad \sigma_6 \cong 1{,}4.10^{-20}\ \text{cm}^2, \qquad \sigma_7 \cong 1{,}1.10^{-20}\ \text{cm}^2;$$

3° à partir de la courbe 8 : $\sigma_8 \cong 1{,}4.10^{-23}\ \text{cm}^2$.

Il nous semble raisonnable d'attribuer la section efficace de capture $10^{-17}\ \text{cm}^2$, à un centre neutre, peut-être à des atomes interstitiels de cadmium polarisés par les électrons d'autres impuretés.

Nous allons prendre pour valeur de l'énergie d'ionisation (I) d'un électron lié à ce centre 2,1 eV. Cette valeur a été calculée à partir de la réponse spectrale fournie par une mesure de photoconductibilité. Si nous admettons que le centre considéré ci-dessus crée un potentiel (V) du type : $V = -A/r^4$ avec $A = 1{,}7\ \text{eV}\ (\text{Å})^4$, nous pouvons utiliser la méthode B. K. W. [2] pour faire le calcul de la section efficace (σ) :

Supposons $V = -A/R^4$ pour $0 \lesseqgtr r \lesseqgtr R$:

$$\left[2m\left(\frac{A}{R^4} - I\right)\right]^{\frac{1}{2}} \int_0^R dr + \int_R^{r_1} \left[2m\left(\frac{A}{r^4} - I\right)\right]^{\frac{1}{2}} dr = \pi\hbar.$$

Si $[A/(IR^4)]^{1/4} > 1$, nous avons

$$2\left[\frac{A}{(IR^4)}\right]^{\frac{1}{4}} - 1{,}20 \cong \pi\left[\frac{\hbar}{(2mI)^{\frac{1}{2}}}\right]\left(\frac{1}{A}\right)^{\frac{1}{4}}, \qquad \text{d'où} \qquad \sigma = \pi R^2 = 2{,}6.10^{-17}\ \text{cm}^2.$$

Étant donné qu'il y a des variations notables de la forme des courbes avec la température, nous allons admettre l'existence de plusieurs centres et que la répartition des électrons entre ces centres changent avec la température.

Nous supposons que les défauts de réseau peuvent être constitués par des atomes interstitiels de cadmium liés à d'autres impuretés telles que le cuivre, l'argent, etc., et que ces centres complexes existent dans les états de charge 0, $-e$, $-2e$, relativement au réseau. Nous allons les désigner par M_0, M_1 et M_2 respectivement.

Le nombre d'électrons en M_0, M_1 et M_2 varie avec la température, avec le nombre d'électrons dans la bande de conduction et avec le nombre de trous dans la bande de valence [3], ce qui entraîne une variation de τ_n.

Nous allons attribuer la section efficace de $10^{-17}\ \text{cm}^2$ à M_0. L'une des sections efficaces — $\sigma = 10^{-20}\ \text{cm}^2$ et $\sigma = 10^{-23}\ \text{cm}^2$ — peut être attribuée à M_1 et l'autre à un niveau peu profond avec une charge négative.

(1) Boursière de la Fondation C. Gulbenkian et I. de Alta Cultura.

(2) M. Lax, *Phys. Rev.*, 119, 1960, p. 1502.

(3) Shockley et Sah, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 1103.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Polarisation plane des rayons γ émis par* AcC″. Note (*) de MM. **Serge Gorodetzky**, **Francis Beck**, **Albert Knipper**, **Robert Manquenouille** et **Raymond Richert**, présentée par M. Louis de Broglie.

La corrélation angulaire direction polarisation dans la désintégration AcC $\xrightarrow{\alpha,\gamma}$ AcC″ a été mesurée. La polarisation trouvée $p = +0{,}622 \pm 0{,}021$ montre que les deux transitions (α et γ) sont mélangées. Le coefficient de mélange pour le rayon γ est $\delta = +0{,}279 \pm 0{,}044$.

La corrélation angulaire entre les rayons α_1 et γ émis dans la radioactivité AcC $\xrightarrow{\alpha,\gamma}$ AcC″ est isotrope ([1]), ([2]). Les moments angulaires (*fig.* 1) prévus par le modèle en couches sont en accord avec de nombreuses données expérimentales.

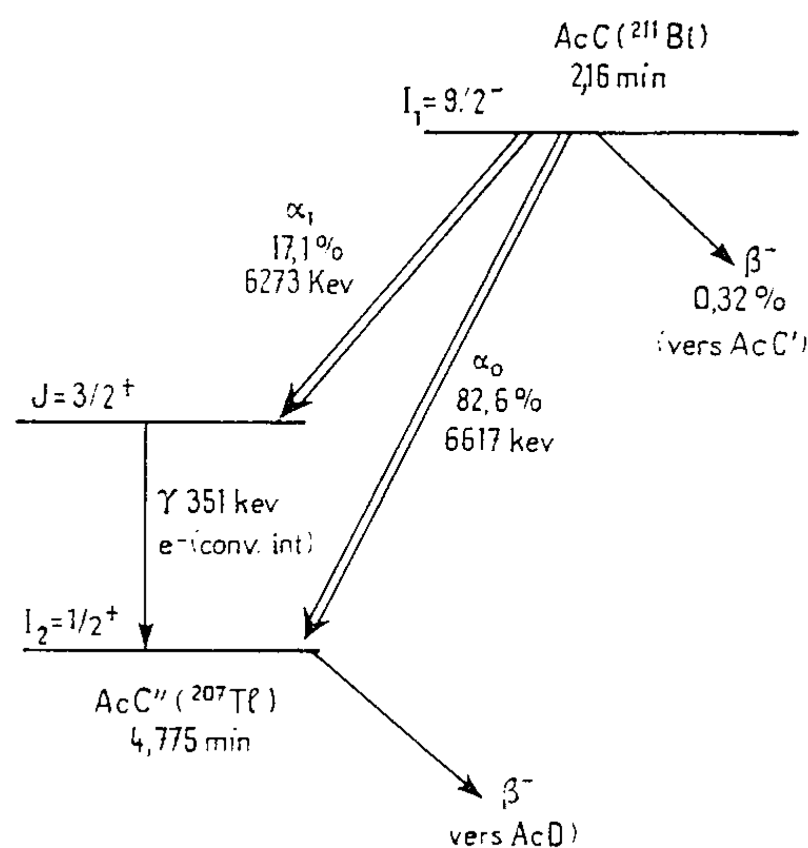


Fig. 1. — Schéma de désintégration de AcC.

Différentes hypothèses tendant à expliquer cette isotropie peuvent être écartées : Le niveau intermédiaire est peu perturbé, sa période étant inférieure à 0,12 ns (résultat nouveau). L'inversion ([1]) des niveaux $d_{3/2}$ et $s_{1/2}$ paraît peu problable, d'après les données récentes sur les isotopes impairs du thallium. L'existence d'un mélange critique d'ondes $L = 3$ et 5 pour le rayon α_1 a été envisagée ([2]), ([3]) en supposant une transition M_1 pure. Or la transition M_1 est l-interdite et dans les isotopes 201, 203 et 205 la radiation analogue est un mélange $M_1 + E_2$. Les coefficients de conversion interne ([4]), ([5]) indiquent un mélange $M_1 + E_2$ avec moins de 12 % E_2. Nous avons d'ailleurs remesuré $\alpha_k = 0{,}195 \pm 0{,}015$, en accord avec les valeurs publiées.

En vue de chercher l'existence d'un mélange $M_1 + E_2$, nous avons étudié la corrélation angulaire direction-polarisation plane des rayons γ.

La figure 2 représente les variations en fonction du coefficient de mélange δ_γ du coefficient A_2 (corrélation directionnelle) et de la polarisation

$$p = \frac{W(90^\circ, 0^\circ) - W(90^\circ, 90^\circ)}{W(90^\circ, 0^\circ) + W(90^\circ, 90^\circ)}$$

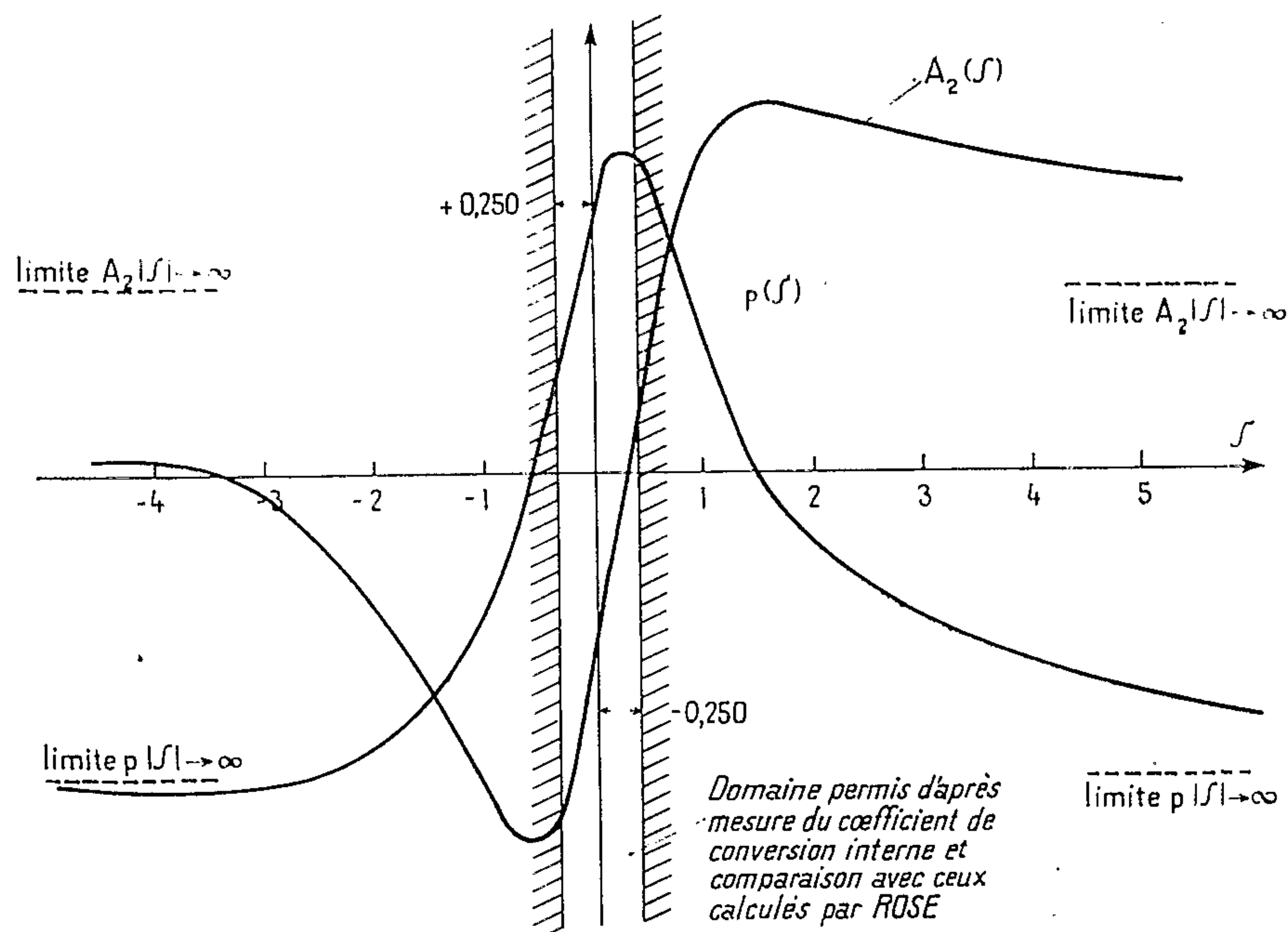


Fig. 2. — Variation de A_2 et p en fonction de δ dans la cascade $9/2^-$ ($L_\alpha = 3$) $3/2^+$ (δ) $1/2^+$.

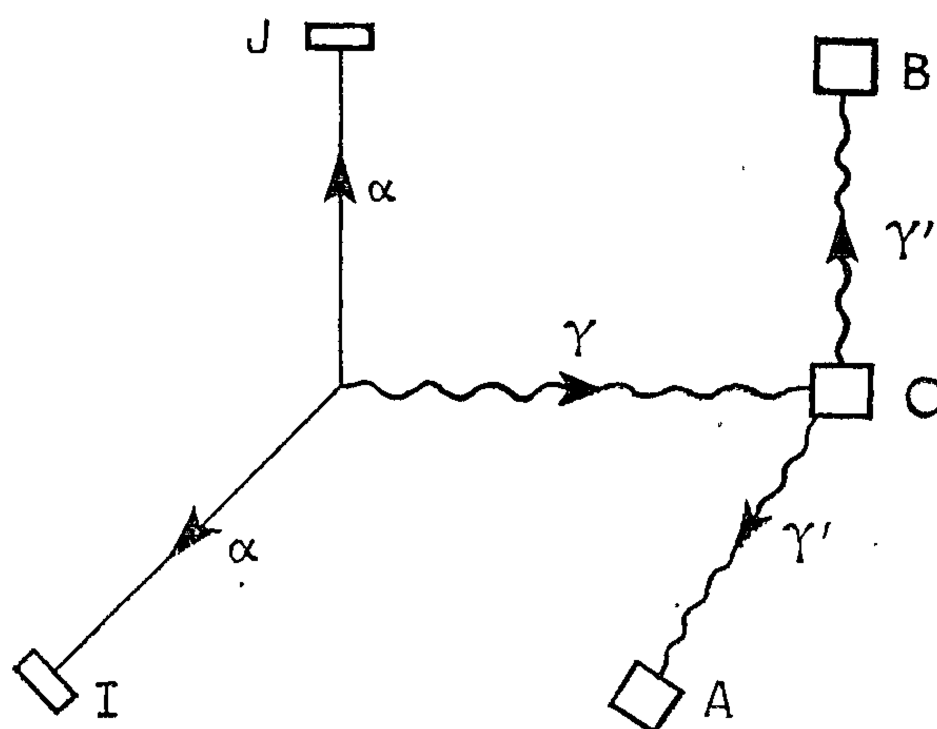


Fig. 3. — Disposition des détecteurs et de la source (tous les angles sont droits).

calculés d'après le formalisme de Biedenharn et Rose ([6]) pour L = 3 pur. On voit que si une valeur critique δ_γ annule A_2, la polarisation est élevée (ce résultat est général).

La disposition des compteurs pour la mesure de polarisation est schématisée à la figure 3. Les trois compteurs à scintillations O, A et B forment un

polarimètre analogue à celui utilisé à Oxford ([7]), ([8]). Deux jonctions « Ortec » (I et J) détectent les rayons α. Plusieurs circuits de coïncidences, certains rapides à diode tunnel ([9]), fournissent les informations : OA et OB mesurent l'asymétrie instrumentale; IOA, IOB, JOA et JOB mesurent l'effet cherché.

L'efficacité d'analyse du polarimètre a été déterminée dans deux expériences auxiliaires.

Les rapports corrigés JOA/JOB et IOB/IOA ont été trouvés égaux, aux erreurs près. Leur moyenne donne

$$p = + 0{,}622 \pm 0{,}021$$

où le signe + indique que le vecteur électrique est dans le plan de corrélation. Ce résultat montre que les deux transitions sont mélangées. Les coefficients de mélange peuvent être calculés en utilisant $A_2 = 0 \pm 0{,}012$ ([1]) et p; pour les moments angulaires admis (*fig.* 1) on trouve

$$\delta_\gamma = -0{,}279 \pm 0{,}044 \ (7{,}2\ \%\ E_2),$$
$$\delta_\alpha = 0{,}272 \pm 0{,}001 \ (6{,}8\ \%\ L = 5) \text{ ou } 1{,}350 \pm 0{,}003 \ (64{,}8\ \%\ L = 5).$$

Les facteurs d'interdiction réduits ([3]) peuvent être évalués pour les trois composantes de la radioactivité α. Ainsi, pour la première solution, on trouve α_0 : 500, α_1 (L = 3) : 260, α_1 (L = 5) : 1600. Ces valeurs paraissent raisonnables pour un noyau impair.

La proportion E_2 (7,2 %) est nettement moins importante que pour les isotopes 201, 203 et 205 du thallium pour lesquels on a environ 70 % E_2. Elle reste cependant très supérieure à la valeur 0,04 % calculée à partir des formules de Weisskopf. Ces écarts marquent, d'une part l'interdiction de la transition M_1, d'autre part un couplage plus faible du nucléon impair à la surface.

Nous espérons compléter cette étude par la mesure de la corrélation $\alpha - e$, la mesure de la période du niveau excité et une recherche d'embranchement α de faible intensité. Le noyau ^{207}Tl, qui ne présente qu'une vacance dans la couche de protons, est intéressant pour le modèle en couches.

(*) Séance du 19 mars 1962.

([1]) S. Gorodetzky, A. Gallmann, A. Knipper et R. Armbruster, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 245.

([2]) G. Y. Petit, *Thèse*, Paris, 1959.

([3]) I. Perlman et J. O. Rasmussen, *Handbuch der Physik*, Springer Verlag, 42, 1957, p. 109.

([4]) P. Falk-Vairant, J. Teillac et C. Victor, *J. Phys. Rad.*, 13, 1952, p. 313.

([5]) N. Perrin, *Ann. Phys.*, 1960, p. 71.

([6]) L. C. Biedenharn et M. E. Rose, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 729.

([7]) G. R. Bishop et J. P. Perez y Jorba, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 89.

([8]) A. Knipper, *Ann. Phys.*, 1961, p. 211.

([9]) S. Gorodetzky, A. Muser, J. Zen et R. Armbruster, *Nucl. Inst. and Methods*, 13, 1961, p. 282.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de la capacité calorifique du fer entre* 910 *et* 1937°C. Note (*) de MM. **Albert Ferrier** et **Michel Olette**, présentée par M. Paul Pascal.

L'enthalpie du fer, pur à 99,95 %, a été mesurée dans les phases γ, δ et liquide, à l'aide d'un calorimètre à chute. Les chaleurs de transformation proposées aux points A_4 et de fusion sont respectivement : 263 ± 70 et 3292 ± 80 cal/at-g.

Bien que l'enthalpie du fer ait été l'objet de plusieurs études, notre connaissance en était trop imprécise et particulièrement insuffisante en phase liquide. Notre compilation des travaux antérieurs a déjà été publiée ([1]). Les présentes mesures ont été effectuées à l'aide d'un calorimètre à chute précédemment décrit ([2]). Pour permettre l'expérimentation à haute température, nous avons utilisé un four à élément chauffant en fil de molybdène protégé de l'oxydation par une circulation d'azote à 10 % d'hydrogène; le tube laboratoire est en alumine recristallisée; un sas permet de protéger l'échantillon au cours de son introduction dans le four chaud; l'appareil est rempli d'argon sous une pression de 20 mm Hg. Nous avons expérimenté deux modes opératoires légèrement différents; l'échantillon est contenu dans une boîte en alumine pure, elle-même disposée dans un récipient de molybdène qui peut être :

— soit A, rempli d'hélium et scellé hermétiquement à l'arc électrique, la température initiale étant mesurée avec un couple thermoélectrique dont la soudure chaude est située au-dessus du récipient;

— soit B, constitué en corps noir, la température initiale étant mesurée à l'aide d'un pyromètre visant le centre du récipient ([3]).

Les couples thermoélectriques platine rhodié 13 %-platine et le dispositif de pyrométrie optique sont étalonnés dans le four du calorimètre à chute aux points de fusion de l'or 1063°C, du palladium 1552°C et du platine 1769°C. L'exactitude globale du calorimètre à chute et du mode opératoire a été vérifiée par quelques mesures de l'enthalpie du corindon; ces résultats, qui feront l'objet d'une prochaine Communication, sont en bon accord avec la fonction ajustée à 0,5 % près, entre 25 et 1527°C par K. K. Kelley ([4]).

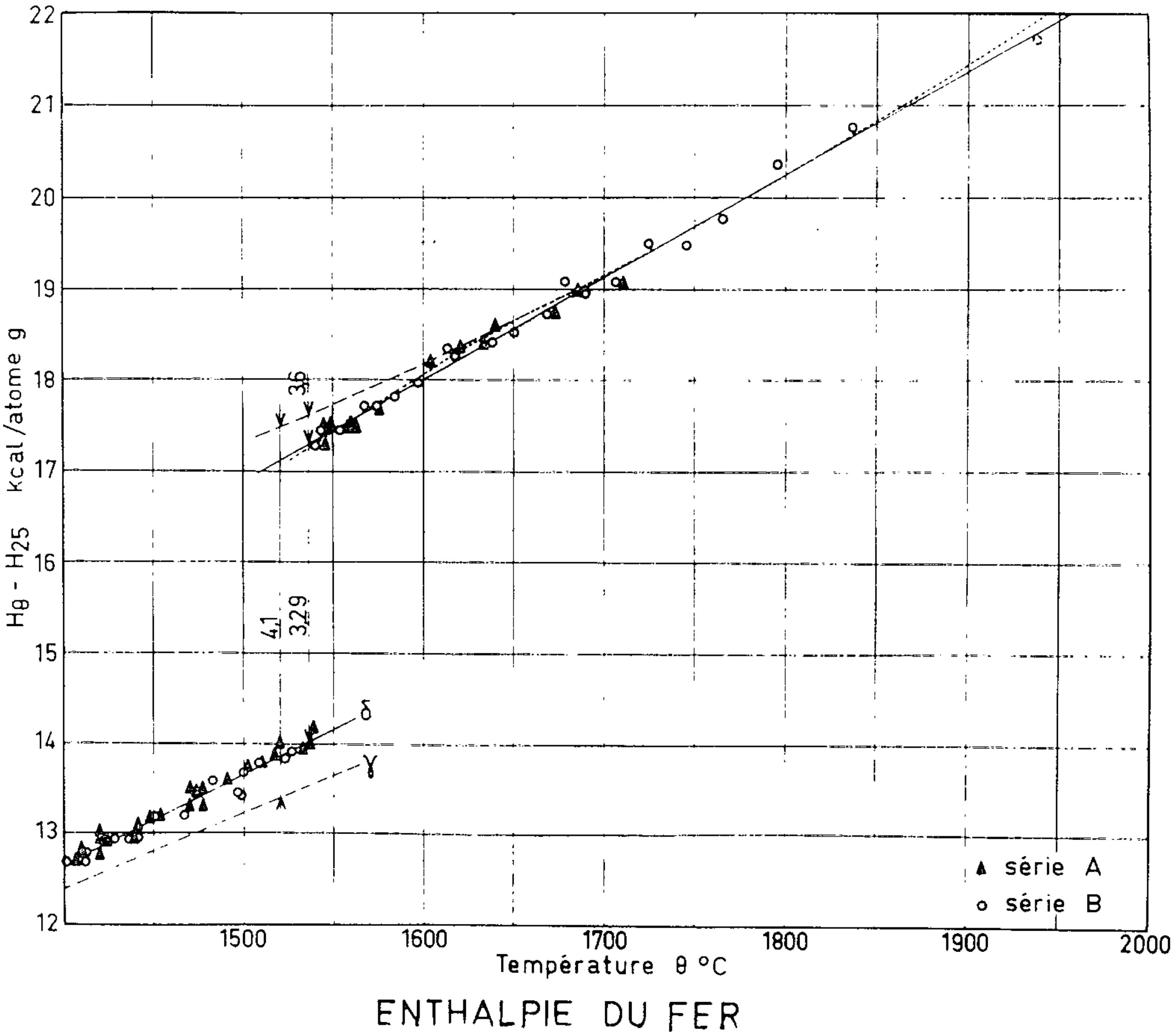
Les échantillons de fer étudiés avaient été préparés par fusion sous vide ([5]) la teneur en fer étant au moins égale à 99,95 %; toutefois, après avoir été portées en phase liquide au-dessus de 1650°C, certaines éprouvettes présentaient une teneur de 0,02 à 0,04 % en O_2 et de 0,005 à 0,008 % en N_2. Les résultats de nos mesures rapportées à la température finale de 25°C et pour 55,85 g de fer sont condensés dans le tableau suivant où se trouvent indiqués pour chaque phase : le nombre des déterminations selon les techniques A et B, l'expression analytique des droites ajustées par la

méthode des moindres carrés dans le plan enthalpie-température et les écarts extrêmes, et moyens quadratiques, par rapport à cette relation linéaire.

Phase.	Domaine.	Nombre de mesures. A.	B.	$H_\theta - H_{25} = f(\theta)$.	Écarts (cal) extrêmes.	Écarts (cal) moyennes quadratiques.
γ........	A_3-A_4	24	-	$8,460\,\theta + 526$ cal	+101 — 80	52
δ........	A_4-Fusion	24	15	$9,998\,\theta - 1\,352$ cal	+162 —166	91
Liquide...	Fusion-1 836°C	14	20	$11,226\,\theta + 54$ cal	+190 —199	107

Les chaleurs de transformation déduites de nos résultats sont présentées ci-après. Elles sont calculées pour les valeurs des températures de transformation adoptées par Ch. Boulanger ([6]). L'incertitude affectant l'effet thermique est estimée en supposant que nos erreurs de mesure sont dispersées selon une distribution de Gauss et que l'enthalpie est réellement une fonction linéaire de la température; dans ce cas, la probabilité pour que l'intervalle proposé contienne la véritable valeur de l'effet thermique serait 0,95.

Transformation.	Température (°C).	Effet thermique.
A_4 $\gamma \rightarrow \delta$......................	1 392 ± 1	263 ± 70 cal
Fusion $\delta \rightarrow$ liquide............	1 536 ± 1	3 292 ± 80 cal



ENTHALPIE DU FER

La figure présente nos résultats expérimentaux dans les phases δ et liquide; le point à 1937°C, trop distant du point précédent (1836°C), n'a pas été considéré pour l'ajustement de la droite, bien qu'il en soit situé très près. La courbe en pointillés serait également plausible, mais son tracé impliquerait que la fusion soit suivie d'une évolution de l'ordre proche dans le liquide; la dispersion de nos mesures masquerait ce phénomène, s'il existait. Toutefois, il est curieux de constater qu'en prolongeant vers le bas la partie supérieure de cette courbe en pointillés par une droite en tirets jusqu'à la température de fusion du fer δ, on retrouve la valeur de 3 600 à 3 700 cal proposée par les précédents expérimentateurs pour la chaleur de fusion du fer. De plus, en extrapolant aussi la fonction enthalpie de la phase γ, on pourrait estimer la chaleur de fusion hypothétique du fer γ vers 1520°C à 4100 cal au moins, valeur compatible avec celle de 4 400 cal estimée à partir du diagramme Fe-C ([7]).

L'ensemble de nos résultats souligne qu'il est difficile de déterminer les effets thermiques accompagnant les changements de structure du fer pur : cubique à maille centrée (phases α et δ), cubique à faces centrées (phase γ). La valeur expérimentale de la chaleur de fusion du fer δ à 1536°C (3 292 ± 80 cal) est en parfait accord avec la valeur récemment calculée à partir des diagrammes de phases ([7]) (3 300 ± 100 cal).

(*) Séance du 19 mars 1962.

([1]) M. Olette et A. Ferrier, *The Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic compounds*, 2, 1959, paper 4 H, Symposium N. P. L.-Londres, 1959.

([2]) M. Olette, *Comptes rendus*, 244, 1951, p. 891.

([3]) A. Ferrier, *J. Sc. Instr.*, 1962 (sous presse).

([4]) K. K. Kelley, *Bull.* 584 *Bur. of Mines*, 1960, p. 10.

([5]) M. Olette et A. Chaillou, *Le Vide*, n° 76, 1958, p. 177.

([6]) Ch. Boulanger, *Revue de Métallurgie*, 53, 1956, p. 311.

([7]) A. Ferrier, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 104.

(Département Chimie Physique,
Institut de Recherches de la Sidérurgie,
185, *rue Président-Roosevelt, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise.)*

COUCHES MINCES. — *Étude de l'absorption des couches très minces de fer, de nickel et de cobalt en fonction de la longueur d'onde.* Note (*) de MM. **Georges Rasigni**, **Max Belzons**, Mme **Noëlle Emeric**, et M. **Alain Emeric**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On a étudié l'absorption des couches très minces de fer, de nickel et de cobalt en déterminant les variations, à une échelle arbitraire, de $2\nu\varkappa$ en fonction de la longueur d'onde. Ces courbes, identiques pour les trois corps étudiés, montrent une absorption notable dans toute l'étendue du spectre visible.

1. *Introduction.* — Nous avons étudié récemment les variations des constantes optiques des couches très minces d'argent, d'or et de cuivre [(1) à (4)] et montré l'existence de fréquences de résonance situées dans la partie visible du spectre. Ces métaux sont caractérisés du point de vue électronique par leur couche *d* complètement remplie. Il nous a paru intéressant de faire une étude analogue pour les métaux de transition : fer, nickel, cobalt, qui, contrairement aux précédents, ont leur couche *d* incomplètement remplie et présentent une absorption, qui, notable dans toute l'étendue du spectre visible, semble augmenter dans le proche infrarouge.

2. *Préparation des couches.* — Les métaux ont été déposés par vaporisation thermique sur un support en quartz (5). Ces corps ont des températures de fusion supérieures à 1500° et forment des alliages avec le tantale, le molybdène et le tungstène; ils ne peuvent pas être vaporisés par les procédés classiques. Nous avons donc utilisé comme creuset, un panier constitué par du tungstène, soigneusement isolé du métal à projeter par de la glucine. Pour que le taux de projection soit appréciable, il faut porter le panier à très haute température; le rayonnement thermique émis est alors susceptible de modifier la structure de la couche mince produite; pour pallier cet inconvénient, nous avons utilisé une sphère entourant le panier, et jouant le rôle de réflecteur (*fig.* 1).

3. *Résultats expérimentaux.* — Toutes les mesures ont été faites sous le vide même ayant servi à produire les couches. Ces couches ont été étudiées à l'aide de sept radiations de longueurs d'onde comprises entre 4 000 et 7 000 Å. Les figures 2 à 6 montrent les variations des facteurs de réflexion R et de transmission T avec la longueur d'onde.

Les courbes donnant les variations du facteur de réflexion R′ côté support avec l'épaisseur, montrent, comme pour le fer (5), que R′ est indépendant de la longueur d'onde pour une certaine épaisseur. Nous avons déterminé $2\nu\varkappa d$ à l'aide des formules de Wolter (1).

On notera la remarquable analogie que présentent les courbes des figures 4, 5, 6 et la profonde différence qu'il y a entre elles, et celles relatives à l'or, l'argent et au cuivre.

Pour les couches les plus minces, l'absorption est pratiquement constante dans la partie visible du spectre. Pour les couches plus épaisses, l'absorption croît avec la longueur d'onde, fait confirmé par des déterminations de

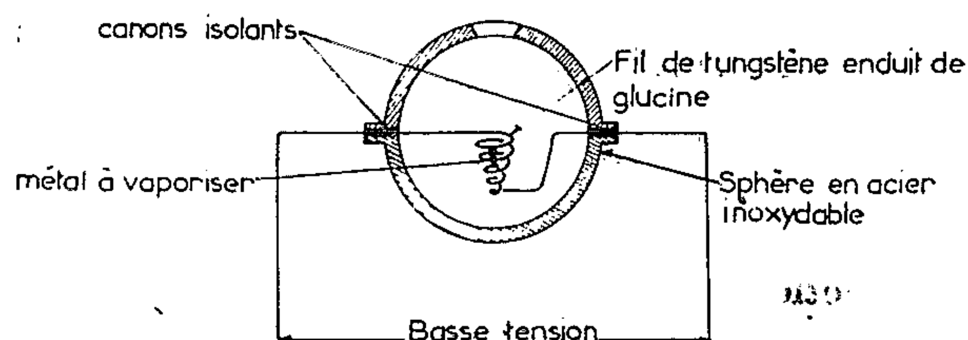


Fig. 1. — Creuset de projection.

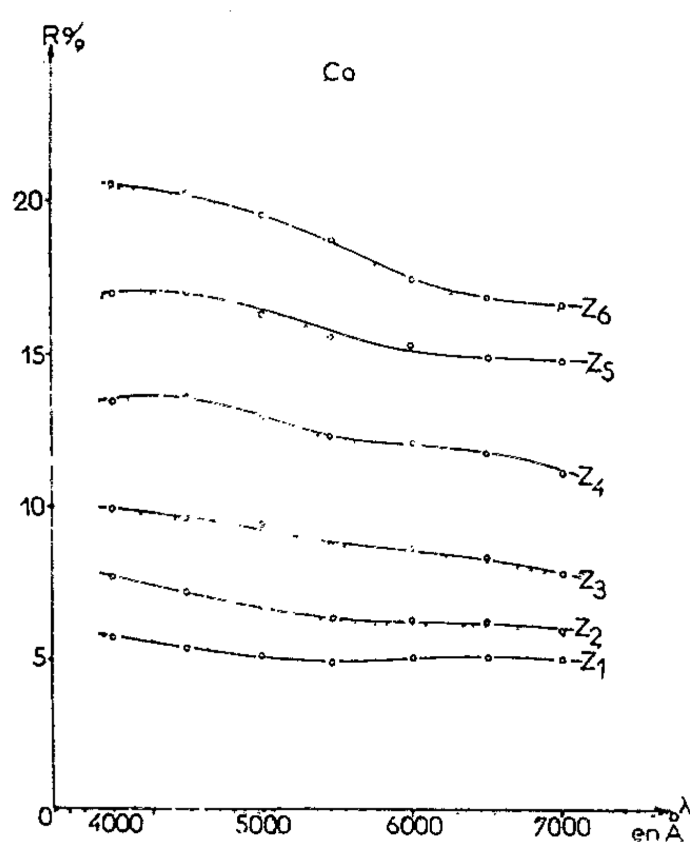


Fig. 2.

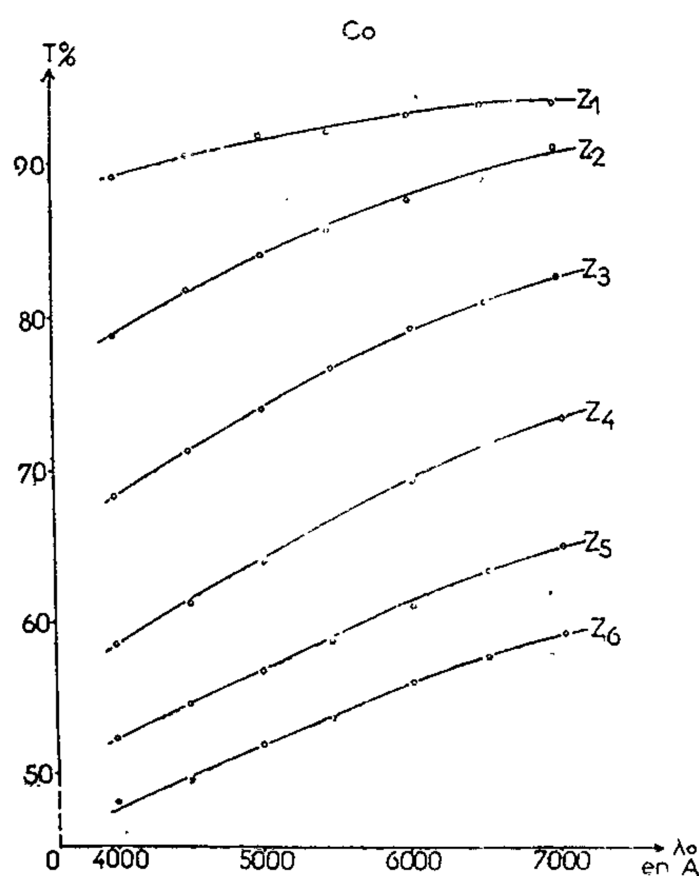


Fig. 3.

Fig. 2. — Variations de R en fonction de la longueur d'onde pour six couches de cobalt d'épaisseurs massiques : 1, 2, 3, 4, 5 et 6 mμ.
Fig. 3. — Variations de T pour les six couches de cobalt précédentes.

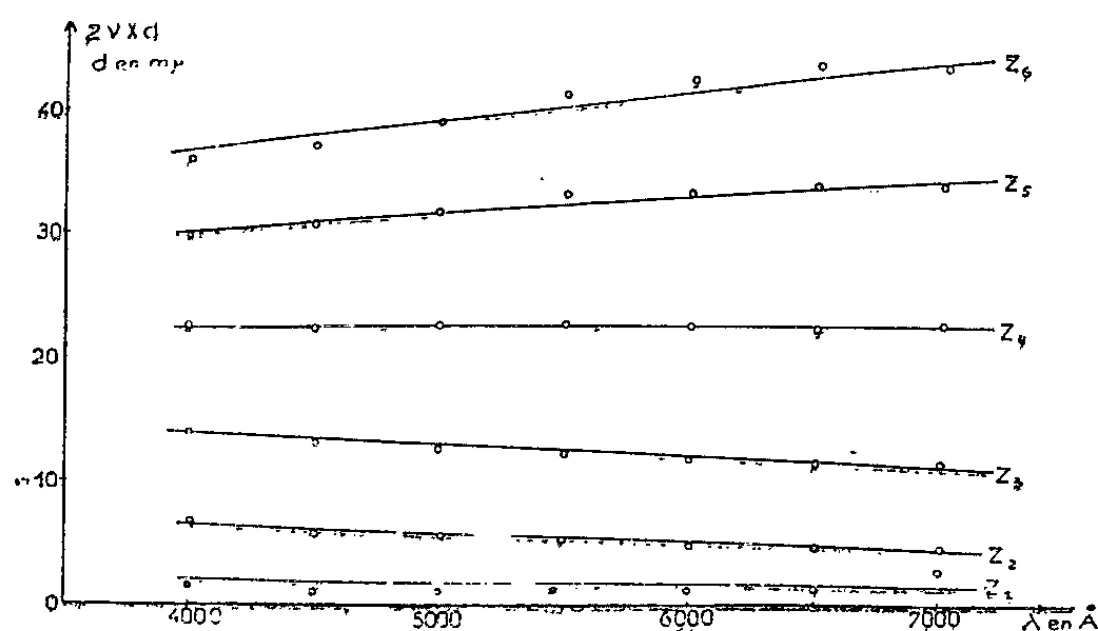


Fig. 4. — Variations de $2\nu\chi d$ pour six couches de fer d'épaisseurs massiques : 0,6, 1,2, 1,8, 2,4, 3 et 3,6 mμ.

constantes optiques qui, pour des couches épaisses de fer ($d = 40$ mμ) ont donné

	4 500 Å.	5 461 Å.	6 500 Å.
ν	1,2	1,6	1,7
χ	2,4	2,9	3,1

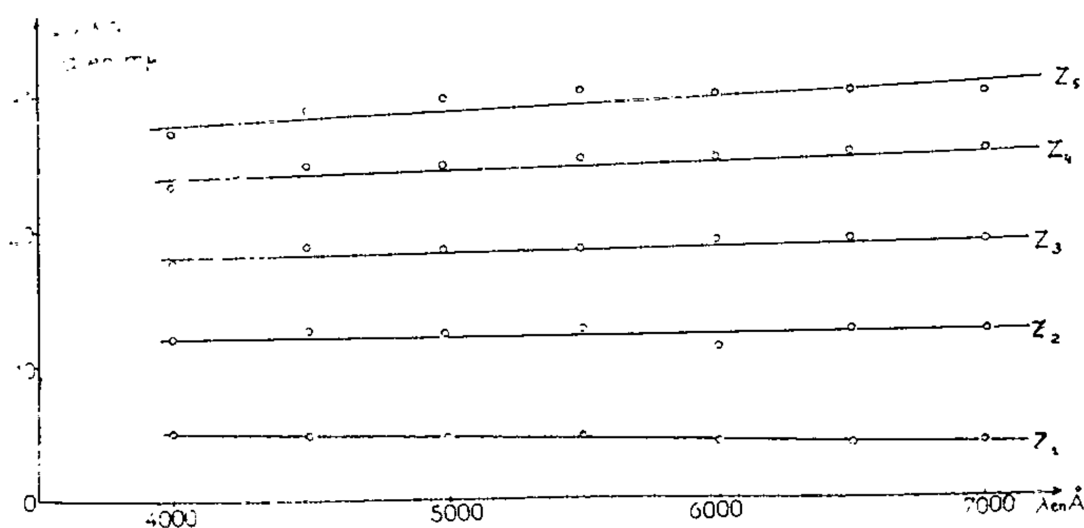


Fig. 5. — Variations de $2\nu\chi d$
pour cinq couches de nickel d'épaisseurs massiques : 1, 2, 3, 4 et 5 mμ.

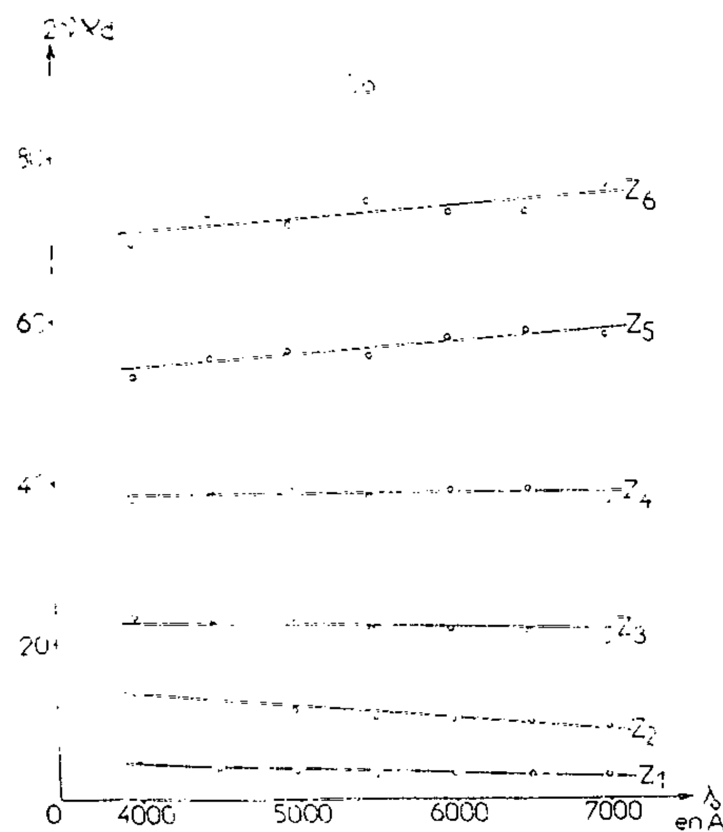


Fig. 6. — Variations de $2\nu\chi d$
pour six couches de cobalt d'épaisseurs massiques : 1, 2, 3, 4, 5 et 6 mμ.

Conclusion. — L'étude des variations de $2\nu\chi$ pour les couches minces de fer, de nickel et de cobalt, montre l'absence de fréquence de résonance dans la partie visible du spectre. Ces métaux s'opposent de façon très nette aux métaux précédemment étudiés : or, argent, cuivre.

(*) Séance du 19 mars 1962.
(1) G. RASIGNI, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 887.
(2) G. RASIGNI et P. ROUARD, *J. Phys. Rad.* (sous presse).
(3) G. RASIGNI, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1420.
(4) R. PAYAN et G. RASIGNI, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1272.
(5) G. RASIGNI, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2659.

(*Laboratoire des Couches minces, Faculté des Sciences, Marseille.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Diffusion et solubilité du fer dans le béryllium.* Note (*) de MM. **Gérard Donze**, **Roger Le Hazif**, Mlle **Françoise Maurice**, MM. **Daniel Dutilloy** et **Yves Adda**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons déterminé la limite de solubilité et les coefficients de diffusion du fer dans le béryllium entre 700 et 1100°C. Ces résultats nous ont permis de mieux comprendre l'effet des traitements thermiques sur la ductilité du béryllium commercial.

La ségrégation des impuretés du béryllium commercial, et en particulier celle du fer, a une influence capitale sur les propriétés mécaniques [(1) à (4)]. Ainsi, la ductilité à chaud peut être améliorée par des traitements thermiques effectués entre 650 et 800°C. L'interprétation de ce phénomène exige la connaissance de la limite de solubilité du fer dans le béryllium. Les données actuelles sont à la fois contradictoires et insuffisantes [(3), (5)]. Pour préciser l'effet des traitements thermiques, nous avons donc mesuré les coefficients de diffusion et la solubilité du fer dans le béryllium.



Fig. 1. — Couple de diffusion béryllium-alliage béryllium-fer à 5 % de fer traité 83 h à 1 000°C (G × 120).

Cette étude a été effectuée au moyen de couples de diffusion béryllium-alliage béryllium-fer (*fig.* 1) (5), (6), (7). Le béryllium pur et l'alliage béryllium-fer ont été préparés à partir de béryllium SR Péchiney fondu au four à arc. L'emploi du microanalyseur à sonde électronique de Castaing nous a permis de mesurer des teneurs en fer plus faibles que celles obtenues dans les études antérieures (5) et de compléter ainsi les diagrammes d'équilibre vers les basses températures.

La diffusion du fer de l'alliage vers le béryllium pur produit une zone dénuée de précipités (*fig.* 1). La limite de solubilité du fer dans le béryllium à la température de l'essai est égale à la concentration du fer à la limite séparant la zone appauvrie de la zone à précipités. Nous avons vérifié que cette valeur concordait bien avec la teneur en fer de la matrice de

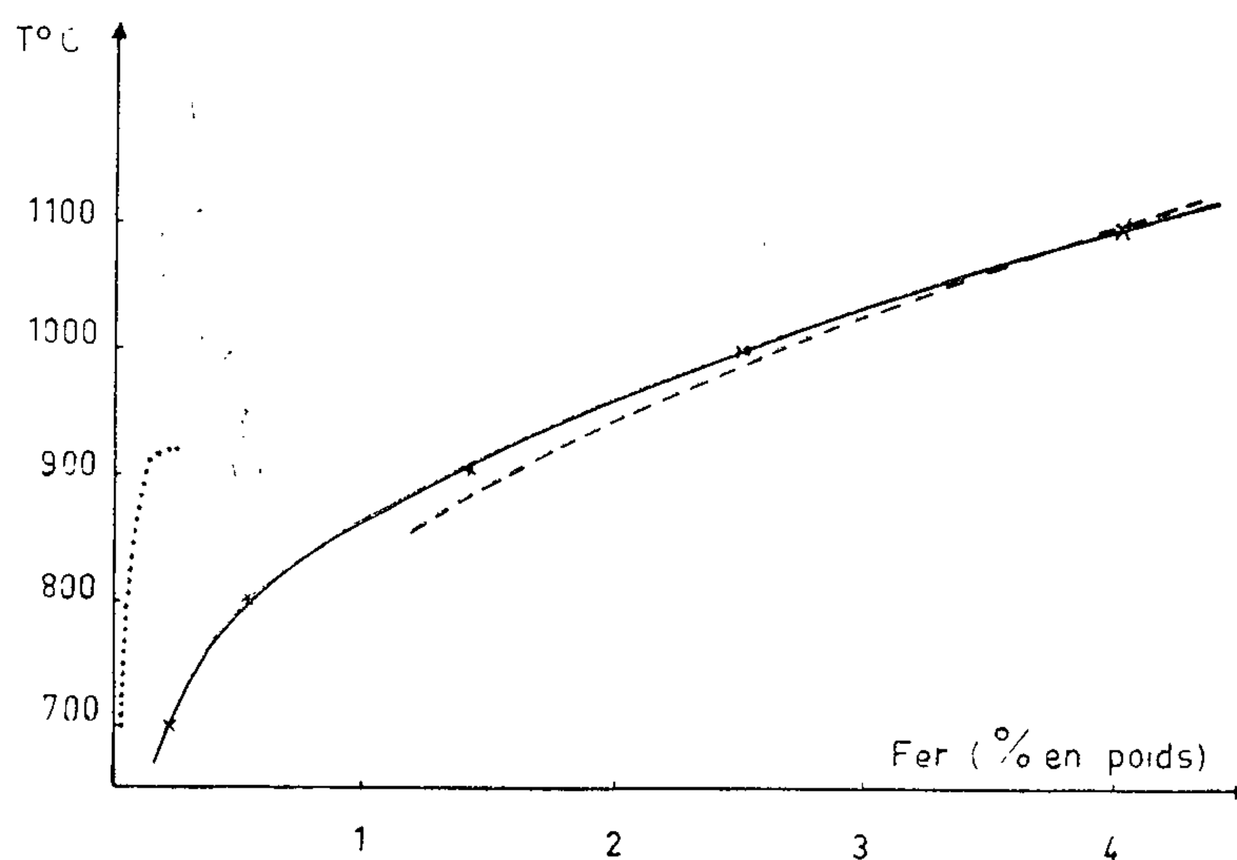


Fig. 2. — Limite de solubilité du fer dans le béryllium.
———————— Résultats du présent travail.
- - - - - - - - - Résultats de Gelles.
.... Résultats de Moore et al.

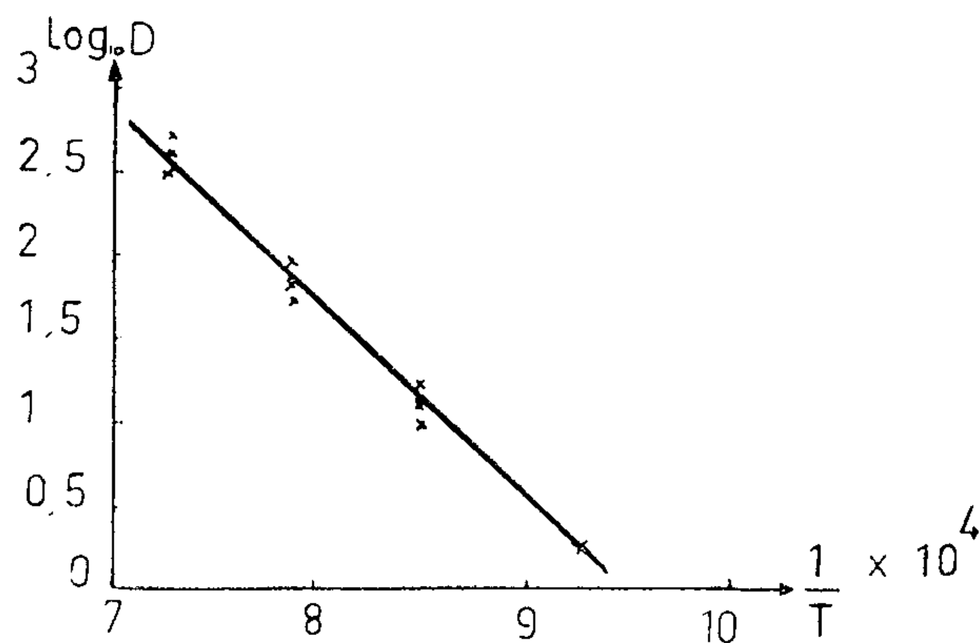


Fig. 3. — Variation des coefficients de diffusion du fer dans le béryllium avec la température.

béryllium en équilibre avec les précipités de l'alliage béryllium-fer car les limites des phases obtenues par diffusion ne correspondent pas toujours aux concentrations d'équilibre [8]. La figure 2 rassemble nos résultats et ceux des études de Gelles [5] et de Moore et al. [3].

Nous avons calculé les coefficients de diffusion par la méthode de Matano. Le tableau I donne ces coefficients de diffusion à différentes températures

et pour plusieurs concentrations de fer. Les coefficients de diffusion varient peu avec la concentration en fer. L'énergie d'activation pour la diffusion du fer dans le béryllium est égale à 53 kcal/mole (*fig.* 3).

Le coefficient de diffusion du fer dans le béryllium varie avec la température suivant l'équation

$$D = 1,0 \exp\left[-\frac{53\,000}{RT}\right].$$

L'interface de Matano est très voisin de l'interface initial des phases, l'effet Kirkendall est très faible comme l'a montré Gelles (5); le béryllium diffuse légèrement plus vite que le fer.

TABLEAU I.

Coefficients de diffusion chimique du fer dans le béryllium ($D.10^{11}$ $cm^2\,s^{-1}$).

	800°C.	900°C.	1000°C.	1100°C.
0,05 at % de fer..........	1,7	13,6	66	460
0,1 »	-	16	80	376
0,2 »	-	9,7	73	450

Deux théories différentes tentent d'expliquer l'effet des traitements thermiques sur l'amélioration de la ductilité du béryllium. Moore et al. (3) pensent que cette amélioration est due à la précipitation du fer. Adda et al. (4) ont montré que l'aluminium contenu dans le béryllium commercial purifiait la matrice de béryllium et permettait ainsi d'augmenter sa ductilité. La détermination de la limite de solubilité à 700°C apporte un nouvel argument en faveur de la deuxième théorie. En effet, il est impossible que le fer précipite au cours des traitements thermiques car sa teneur dans le béryllium utilisé (400.10^{-6}) est très inférieure à la limite de solubilité ($2\,600.10^{-6}$ à 700°C). Seule la purification par l'aluminium peut expliquer l'amélioration de ductilité constatée.

(*) Séance du 12 mars 1962.

(1) P. Pointu, L. Espagno, P. Azou et B. Bastien, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2365.

(2) A. Moore, *J. Mat. Nucl.*, 3, 1961, p. 113.

(3) A. Moore, F. Morrow, V. Scott et D. Gheer, *Conférence internationale sur le béryllium*, Londres, 16-18 octobre 1961.

(4) Y. Adda, N. Azam, G. Donze, J. Mallen, F. Maurice et M. Weisz, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1052.

(5) S. Gelles, *Thèse*, Massachusetts Institute of Technology, 1957.

(6) H. Bückle et J. Descamps, *Rev. métal.*, 48, n° 8, 1951, p. 569.

(7) M. Mosse, V. Lévy et Y. Adda, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3171.

(8) Y. Adda, M. Beyeler, A. Kirianenko et F. Maurice, *Mem. Sc. Rev. Metal.*, 58, n° 9, 1961, p. 716.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur une méthode d'évaluation de la vitesse de recristallisation des métaux en cours de déformation à chaud.* Note (*) de MM. **Paul Bastien** et **Philippe-A. Portevin**, transmise par M. Georges Chaudron.

La mesure des dimensions du grain dans des éprouvettes de torsion, trempées à des stades bien définis de la déformation à chaud, permet d'évaluer la vitesse de recristallisation pendant la déformation plastique. Un exemple d'application de cette méthode est donné.

Dans une étude en cours concernant l'influence des oligoéléments sur la forgeabilité de l'acier au carbone mi-dur, nous avons montré (1) que la baisse de plasticité à chaud des aciers calmés à l'aluminium disparaît lorsque la vitesse de déformation devient suffisamment élevée. Cette action de la vitesse de déformation est actuellement encore peu claire, et si l'explication de la chute de ductilité due à l'aluminium a été trouvée par nous (2), plusieurs théories restent en présence quant au mécanisme précis d'intervention de la vitesse de déformation. C'est pour étudier expérimentalement celui-ci que nous avons imaginé la méthode suivante, qui a été appliquée à un acier renfermant : C = 0,29 %; Al = 0,062 %; N_2 = 0,012 %.

Grâce à un dispositif automatique, nous pouvons tremper à des stades bien définis et choisis à l'avance de la déformation à chaud, une éprouvette de torsion. Le chauffage par effet Joule de l'éprouvette, à 1000° pour les essais faisant l'objet de cette Note, et la déformation de celle-ci sont arrêtés au moment précis où le jet d'eau de trempe vient la frapper. Ayant ainsi conservé le grain résultant de la déformation à chaud, on peut facilement mesurer sa dimension moyenne dans le sens où s'effectue essentiellement la déformation, sur une coupe métallographique perpendiculaire à l'axe de l'éprouvette et porter sur un diagramme (*fig.* 2, 3 et 4) la variation des valeurs extrêmes des dimensions mesurées du grain, en fonction de la distance à l'axe de l'éprouvette. Ceci donne les courbes ABC et A'B'C' des diagrammes des figures 2, 3 et 4.

D'autre part, connaissant la vitesse de rotation et la longueur de la partie travaillante de l'éprouvette, on peut en déduire la vitesse relative de déformation exprimée en pour-cent par seconde, pour chaque point d'un rayon de l'éprouvette. Sur le même diagramme est portée la variation de cette vitesse en fonction de la distance à l'axe de l'éprouvette, ce qui donne les droites ORS des figures 2, 3 et 4.

Si l'on examine ces trois diagrammes tracés pour des vitesses de torsion croissantes, convenablement choisies par rapport à la courbe de forgeabilité de la figure 1, on peut mettre en évidence deux caractéristiques de l'état du métal en cours de déformation :

a. l'allure générale de la variation de la taille des grains, croissante ou décroissante;

b. l'existence, sur les courbes, d'un maximum (points B et B′) dont la position par rapport à l'axe de l'éprouvette varie avec la vitesse de torsion, mais correspond toujours à une même vitesse relative de déformation (point R sur la droite OS) qui, pour cet acier, est de 80 à 90 % par seconde.

La verticale RB détermine, sur chaque diagramme, deux domaines. A gauche de cette verticale, la taille des grains croît avec la vitesse de

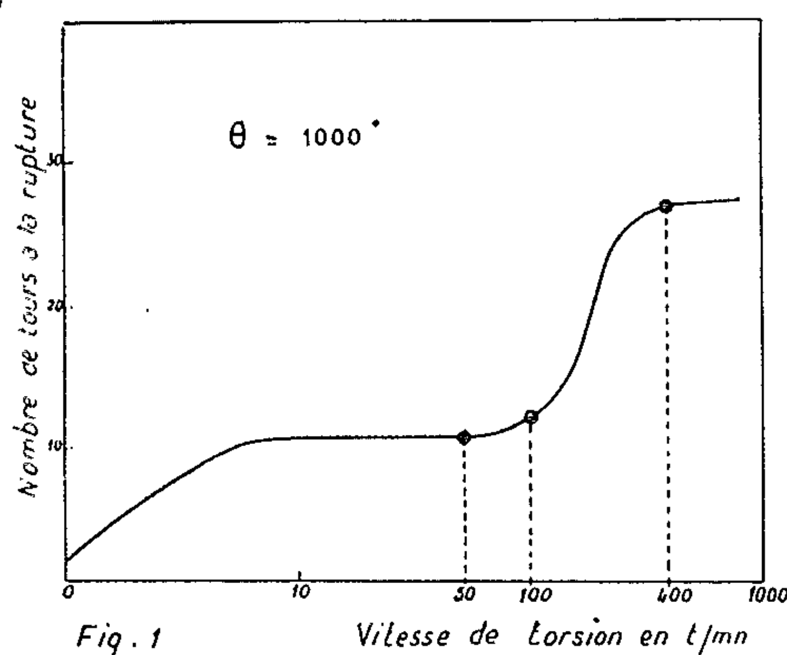


Fig. 1 Vitesse de torsion en t/mn

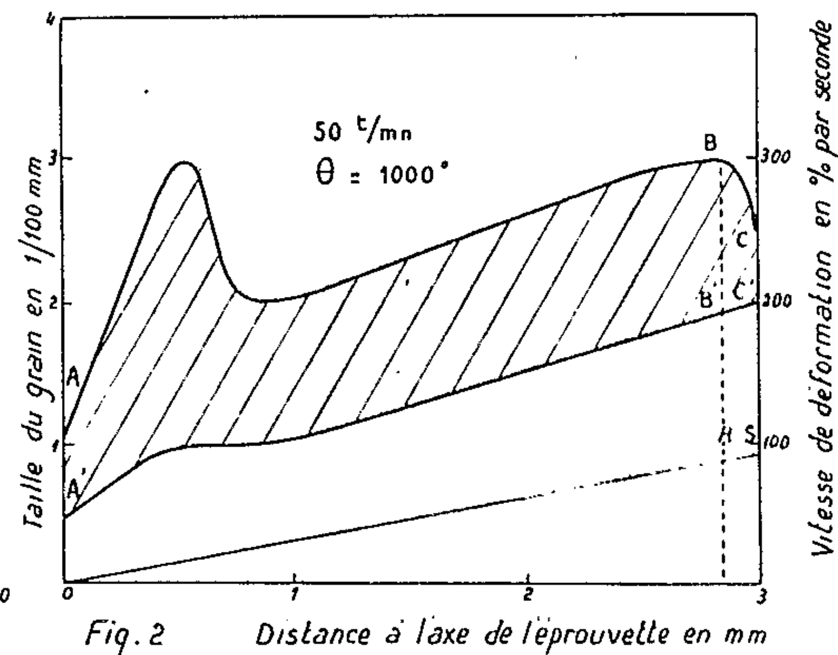


Fig. 2 Distance à l'axe de l'éprouvette en mm

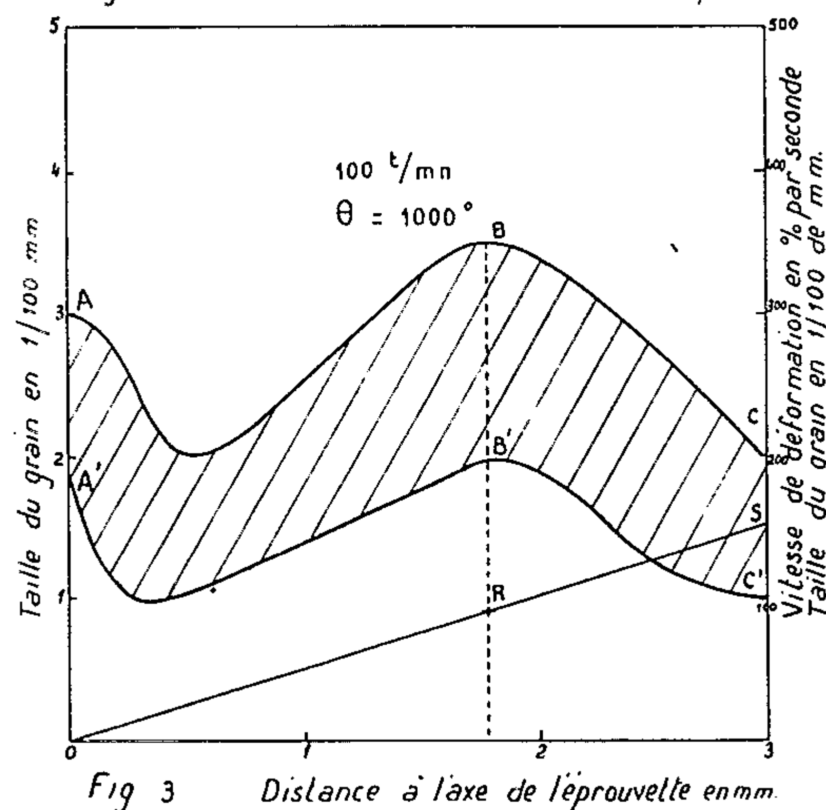


Fig. 3 Distance à l'axe de l'éprouvette en mm

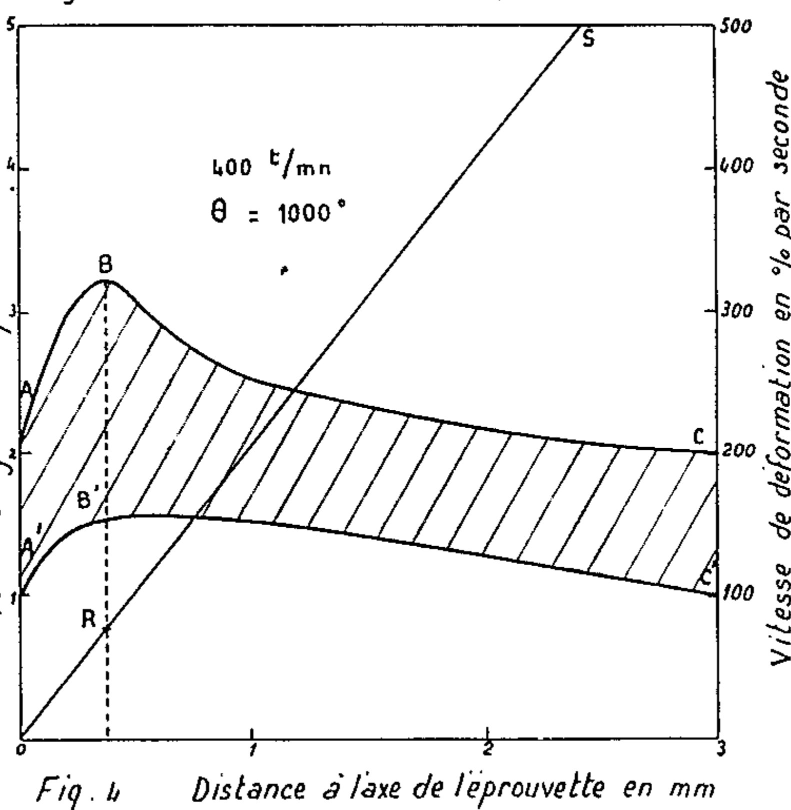


Fig. 4 Distance à l'axe de l'éprouvette en mm

déformation qui est faible dans ce domaine. A droite de RB, la taille des grains décroît lorsque la vitesse de déformation augmente, vitesse qui est plus élevée dans ce domaine. Lorsque la vitesse de torsion augmente, il est évident que les valeurs maximales B et B′ des grosseurs de grains, qui ont lieu pour une même vitesse relative de déformation, se déplacent vers l'axe de l'éprouvette.

Pour une vitesse de déformation inférieure ou égale à celle définie par le point R, le grain a le temps de grossir et l'on peut dire que la vitesse de recristallisation est plus grande que ou égale à la vitesse de déformation. Au contraire, lorsque celle-ci est plus grande que la valeur définie par

le point R, le grain n'a plus le temps de grossir et la vitesse de recristallisation est alors plus faible que la vitesse de déformation. Il est peut-être un peu prématuré de dire que la vitesse correspondant à R est égale à la vitesse de recristallisation (en particulier parce que celle-ci dépend de la vitesse de déformation); néanmoins, la variation de R, en fonction des différents facteurs de l'essai : température, époque de la trempe, composition du métal, etc., peut donner une image assez exacte des variations de la vitesse de recristallisation, à une température donnée, en cours de déformation en fonction de ces différentes variables.

Si l'on se reporte à la figure 1 qui donne la forgeabilité (caractérisée ici par le nombre de tours avant rupture) de l'acier étudié, on s'aperçoit que lorsque celui-ci a une faible forgeabilité (ce qui a lieu pour une vitesse faible de torsion : 50 t/mn), le maximum B correspondant à la vitesse définie par le point R est rejeté à la périphérie de l'éprouvette et que le grain croît du centre au bord de celle-ci. Au contraire, lorsque l'acier a une bonne forgeabilité (vitesse de torsion : 400 t/mn), le maximum B est très voisin de l'axe et la taille du grain décroît de l'axe à la périphérie de l'éprouvette. Pour la vitesse de torsion intermédiaire (100 t/mn) pour laquelle l'acier commence à retrouver une forgeabilité satisfaisante, la taille du grain commence par croître, puis diminue, la maximum B se trouvant à environ 1,75 mm de l'axe de l'éprouvette.

Ces résultats tendent à confirmer la seconde hypothèse que nous avons émise ([2]) pour expliquer l'action de la vitesse de déformation sur la baisse de forgeabilité des aciers calmés à l'aluminium : les domaines intergranulaires de ferrite dans l'austénite fragilisent l'acier lorsqu'ils s'opposent au grossissement du grain. Lorsque celui-ci ne peut plus se produire, pour une vitesse de déformation plus grande, ces domaines ferritiques ne jouent plus le rôle d'obstacles et l'acier reprend sa forgeabilité.

Il reste à éclaircir un point sur ces diagrammes de taille de grain en fonction de la vitesse de déformation, c'est l'existence d'un maximum de grosseur de grain pour les très faibles vitesses. Ce maximum est très visible sur les figures 2 et 3 (pour la figure 3, il est situé sur l'axe de l'éprouvette) et il a disparu sur la figure 4. Il a trait sans doute à l'existence d'une vitesse critique de déformation et, dans ce cas, il serait l'homologue dynamique des grossissements considérables de grains qui se produisent, de façon statique, lors de la recristallisation, sans déformations plastiques concomitantes, de volumes ayant subi préalablement un écrouissage critique.

(*) Séance du 19 mars 1962.

([1]) P. Bastien et P.-A. Portevin, *Comptes rendus*, 254, 1962 (à paraître).

([2]) P. Bastien et P. A. Portevin, *Comm. Journée d'Automne de la Société française de Métallurgie*, octobre 1961.

(*Centre de Recherches de Physique des Métaux de l'École Centrale des Arts et Manufactures, Institut de Recherches de la Sidérurgie.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude par diffusion de la lumière de l'hétérogénéité des copolymères greffés.* Note (*) de MM. **Yves Gallot** et **Marc Leng**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude par diffusion de la lumière des copolymères greffés permet de caractériser ces copolymères. En particulier, elle permet d'obtenir des renseignements sur la polydispersité en masse et en composition des échantillons.

Dans un récent Mémoire [1] nous avons décrit une méthode de préparation de copolymères greffés par voie anionique. Les produits obtenus — polyméthacrylate de méthyle (PMM) portant des greffons de polystyrène (PS) — présentent une faible hétérogénéité de composition. La distribution des masses moléculaires de ces échantillons nous paraissaient résulter dans une large mesure de celle du polymère support.

Nous avons entrepris, dans ce travail, l'étude systématique par diffusion de la lumière des polydispersités en masse et en composition de tels copolymères.

On sait que la masse moléculaire d'un copolymère M_{ap} déterminée par diffusion de la lumière dépend en général de l'indice de réfraction du solvant et que cette variation est due à l'hétérogénéité du copolymère [2]. L'expression de la masse moléculaire peut se mettre sous la forme

$$M_{ap} = M_w + 2P\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu} + Q\left(\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu}\right)^2, \tag{1}$$

où M_w est la masse moléculaire moyenne en poids du copolymère, P et Q des paramètres caractéristiques de la polydispersité en composition; ν_A et ν_B les incréments d'indice des homopolymères A ... A et B ... B dans le solvant considéré et ν l'incrément d'indice du copolymère, mesuré par les techniques classiques.

Par l'étude de la variation de M_{ap} en fonction de $(\nu_A - \nu_B)/\nu$ on peut :

1° déterminer les masses moléculaires moyennes en poids M_w, M_w^A et M_w^B du copolymère et des deux homopolymères qui le constituent;

2° évaluer la polydispersité de l'échantillon par l'étude des valeurs des rapports P/M_w et Q/M_w. De plus, dans le cas de copolymères en blocs et de copolymères greffés, on peut obtenir les valeurs des masses moyennes en nombre M_n, M_n^A, M_n^B du copolymère et de ses deux constituants. En effet, l'un de nous a montré [3] que pour un tel copolymère ne contenant pas d'homopolymères on a les relations

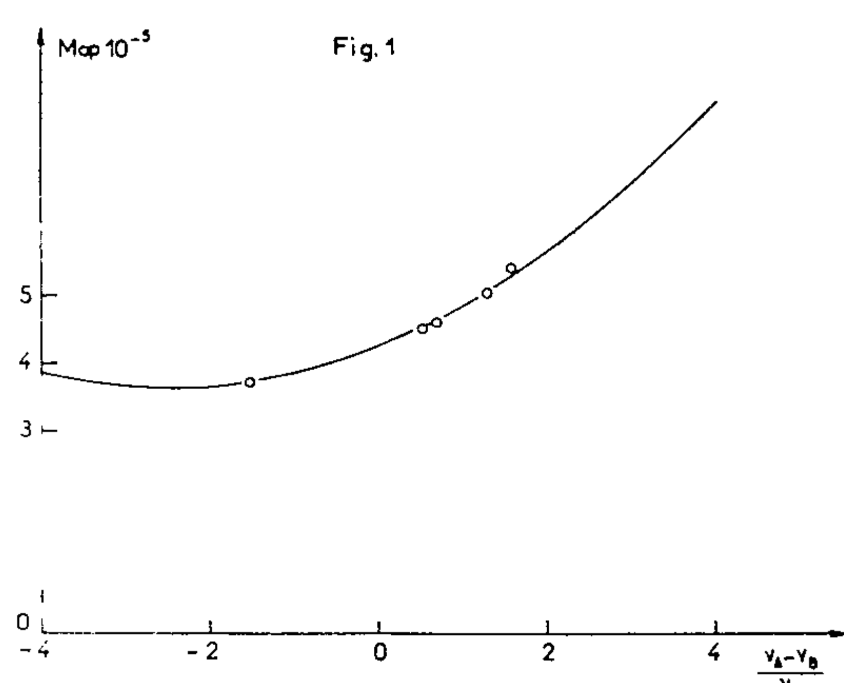
$$P = x(1-x)[M_w^A - M_n^A - (M_w^B - M_n^B)], \tag{2}$$

$$Q = x(1-x)[(1-x)(M_w^A - M_n^A) + x(M_w^B - M_n^B)]. \tag{3}$$

A titre d'exemple, nous avons sélectionné deux échantillons d'un même copolymère greffé Y_A dont nous avons fait état dans une précédente Note [1],

à savoir : le produit brut Y_A renfermant environ 25 à 30 % d'homopolystyrène et l'échantillon purifié Y_{A1} dont on a éliminé l'homopolymère polystyrène.

Les résultats obtenus sur les copolymères bruts et purifiés sont rassemblés dans les tableaux I et II.



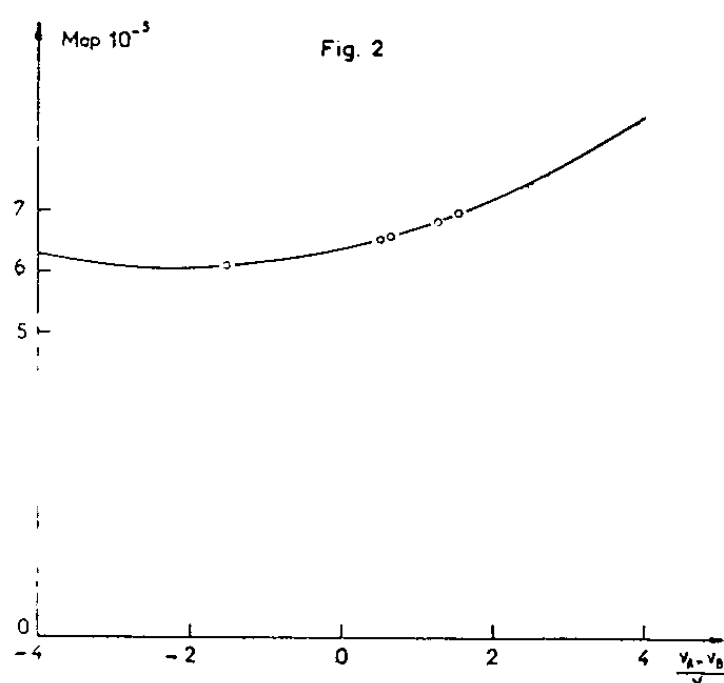


TABLEAU I. — *Copolymère* Y_A.

Composition........	88,5 % PS 11,5 % PMMA
Solvants............	$M_{ap}.10^{-5}$
Butanone...........	4,50
Dioxanne...........	4,55
Benzène............	5,00
Chlorobenzène......	5,40
Bromonaphtalène....	3,70

TABLEAU II. — *Copolymère* Y_{A1}.

Composition........	88,6 % PS 11,4 % PMMA
Solvants............	$M_{ap}.10^{-5}$
Butanone...........	6,55
Dioxanne...........	6,60
Benzène............	6,80
Chlorobenzène......	6,95
Bromonaphtalène.....	6,10

Les points expérimentaux se placent sur une parabole (*fig.* 1 et 2). Pour le copolymère Y_A l'équation de cette parabole est

$$M_{ap}.10^{-5} = 4,25 + 0,5\,\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu} + 0,1\left(\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu}\right)^2.$$

Elle conduit aux valeurs

$$M_w = 4,25.10^5,\qquad M_w^{PS} = 4,37.10^5,\qquad M_w^{PMM} = 0,87.10^5,\qquad \frac{P}{M_w} = 0,06,\qquad \frac{Q}{M_w} = 0,024.$$

Pour le copolymère Y_{A1} on a de même

$$M_{ap}.10^{-5} = 6,38 + 0,2875\,\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu} + 0,0625\left(\frac{\nu_A - \nu_B}{\nu}\right)^2,$$

d'où

$$M_w = 6,38.10^5,\qquad M_w^{PS} = 6,00.10^5,\qquad M_w^{PMM} = 0,98.10^5,\qquad \frac{P}{M_w} = 0,022,\qquad \frac{Q}{M_w} = 0,01.$$

Par la résolution des équations (2) et (3) on détermine

$$M_n^{PS} = 4,12.10^5,\qquad M_n^{PMM} = 0,56.10^5$$

et, par suite,

$$\frac{M_w^{PS}}{M_n^{PS}} = 1,45, \qquad \frac{M_w^{PMM}}{M_n^{PMM}} = 1,76, \qquad \left(\frac{M_w}{M_n}\right)_{Y_{A1}} = 1,39.$$

L'examen de ces résultats nous suggère les remarques suivantes :

1° les produits étudiés sont effectivement des copolymères puisque l'inégalité $M_w > x\,M_w^A + (1-x)\,M_w^B$ est vérifiée (4);

2° les valeurs du rapport Q/M_w qui peut être considéré comme une mesure quantitative de la polydispersité en composition, sont faibles. En particulier, pour l'échantillon Y_{A1} ($M_w = 638\,000$), M_{ap} varie peu avec l'indice du solvant ce qui confirme les résultats du fractionnement (1) selon lesquels les fluctuations en composition au sein de l'échantillon sont minimes;

3° les masses moléculaires en nombre et en poids des constituants du copolymère Y_{A1} sont en bon accord avec les valeurs déterminées par fractionnement. Principalement la valeur de la polydispersité relative à l'ensemble des greffons de polystyrène fixés sur une molécule de polyméthacrylate de méthyle est identique à celle calculée par intégration graphique sur les courbes de fractionnement ($M_w = 593\,000$, $M_n = 409\,000$ et $M_w/M_n = 1,45$);

4° la valeur relativement élevée de la polydispersité du polystyrène dans le copolymère explique celle du copolymère. En effet, nous avons constaté que la proportion des fonctions esters ayant réagi diminue si la masse moléculaire du PMM initial croît. Par suite, une molécule de PMM de masse 2 M portera proportionnellement moins de greffons qu'une molécule homologue de masse M. Le fait que le pourcentage de méthacrylate de méthyle dans le copolymère croisse avec la masse moléculaire, de fraction en fraction, corrobore ce résultat.

L'étude des rayons de giration montre que ces copolymères ont des dimensions inférieures à celles d'un polystyrène linéaire de même masse, mais supérieures à celle du squelette polyméthacrylate de méthyle de départ.

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) Y. Gallot, P. Rempp et H. Benoît, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 989.
(2) W. Bushuk et H. Benoît, *J. Canad. Chem.*, 36, 1958, p. 1616.
(3) M. Leng, *Thèse*, Strasbourg, 1962.
(4) M. Leng et H. Benoît, *J. Chem. Phys.*, 1961, p. 480.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la préparation et les propriétés échangeuses d'ions de résines de polycondensation entre le phénol et l'acide glyoxylique.* Note (*) de M. **Nasser Guivetchi**, présentée par M. Georges Champetier.

La polycondensation du phénol et de l'acide glyoxylique conduit à la formation de résines dont le nombre de fonctions ionisables élevé provoque la solubilité complète dans l'eau. En effectuant cette réaction en présence de formol, l'insolubilité se manifeste et il est possible d'utiliser une partie de la résine obtenue comme échangeur de cations. Une certaine sélectivité vis-à-vis de divers ions peut être mise en évidence suivant les conditions opératoires.

Les résines échangeuses d'ions du type phénoplastes portent habituellement leurs groupements ionisables sur le noyau aromatique. Nous avons cherché ici à dégager la fonction carboxylique du cycle, afin de vérifier si cette modification structurale ne perturbait pas le mécanisme de l'échange.

L'acide glyoxylique, facilement condensable avec le phénol, par l'intermédiaire de sa fonction aldéhydique permet d'obtenir effectivement des polycondensats dans lesquels les fonctions ionisables ne sont pas directement fixées sur le noyau phénolique.

La condensation directe, en milieu alcalin, de l'acide glyoxylique et du phénol donne, quelles que soient les conditions de réaction, des corps entièrement solubles dans l'eau, par suite de la fréquence trop élevée des groupes carboxyliques dans le réseau macromoléculaire.

Il s'est donc avéré nécessaire d'opérer cette condensation en présence de formol, tout en réduisant la proportion d'acide glyoxylique.

Même dans ces conditions, la résine considérée comme terminée, abandonne des quantités importantes de substances solubles dans l'eau, prouvant par là une polycondensation hétérogène.

Seules les fractions insolubles ont été étudiées. Leur insolubilité persiste dans les acides, dans les bases et dans les solvants organiques.

L'importance relative de ces fractions varie d'une manière inversement proportionnelle à la quantité d'acide glyoxylique mise en jeu.

Ces résines se comportent effectivement comme des résines échangeuses de cations, dans des conditions normales d'utilisation.

Leur capacité d'échange maximale a été déterminée par neutralisation complète avec une solution de potasse normale.

Le tableau I résume les principaux résultats obtenus.

La première résine indiquée a été ensuite étudiée plus à fond quant à son comportement vis-à-vis de cations variés, soit par dosage classique gravimétrique, soit par dosage radioactif dans le cas du cobalt.

TABLEAU I.

Rapports molaires des réactifs.			Analyse élémentaire de la fraction insoluble.		Capacités d'échange maximale.
acide glyoxylique.	Phénol.	Formol.	C %.	H %.	(méquiv/g).
0,13	0,2	1	66,11	5,50	2,42
0,19	0,2	1	62,27	5,35	3,89
0,27	0,2	1	64,27	5,42	2,63
0,40	0,2	1	73,26	5,60	2,93
0,54	0,2	1	Soluble	Soluble	Soluble

Les résultats obtenus sont portés ci-dessous :

Cations.			Capacités d'échange (méquiv/g).
Fe^{3+}	dans	$FeCl_3$	0,1
Al^{3+}	»	$(SO_4)_3Al_2$	2,24
Ni^{2+}	»	$NiCl_2$	1
Co^{2+}	»	$CoCl_2$	2,27
Cu^{2+}	»	$CuCl_2$	2
U^{4+}	»	$(CH_3CO_2)_2UO_2$	2
Bi^{3+}	»	$(NO_3)_3Bi$	0,83
Na^{+}	»	$ClNa$	0,73
K^{+}	»	ClK	0,73

Nous avons cherché à déterminer une sélectivité éventuelle de cette résine vis-à-vis d'une solution comportant plusieurs cations, ceci en fonction du pH (milieu acide ou basique).

En milieu acide (pH 3), avec des concentrations équimoléculaires (0,05 M) des sels indiqués de cuivre, de nickel, de cobalt et d'uranium, les appauvrissements en cations de la solution traitée par la résine sont les suivants :

$$Cu^{2+} = 22,4\ \%, \quad Ni^{2+} = 5,37\ \%, \quad Co^{2+} = 4,62\ \%, \quad U^{4+} = 15,5\ \%.$$

En milieu ammoniacal (pH 10), dans des conditions pondérales identiques (l'uranium est exclu dans ce cas), les appauvrissements en cations de la solution sont beaucoup plus importants :

$$Cu^{2+} = 82\ \%, \quad Ni^{2+} = 53,5\ \%, \quad Co^{2+} = 80\ \%.$$

Il semble donc que ces résines préparées à partir d'acide glyoxylique et de phénol auraient tendance à une certaine sélectivité dans la fixation des ions, en mélange considérés ci-dessus. Cette sélectivité reste malgré tout loin d'être aussi absolue que celle d'un réactif analytique classique. Elle est, de plus, fortement influencée par le pH d'utilisation.

(*) Séance du 19 mars 1962.

(Laboratoire de Chimie Macromoléculaire du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Comportement spectral de phénols-alcools en milieu basique.* Note de M. **Mihailo S. Jaćović**, présentée par M. Georges Champetier.

Des phénomènes de coloration identiques à ceux observés sur un mélange phénol-formaldéhyde-soude se produisent lorsque divers phénols-alcools sont condensés en milieu basique. Les mêmes bandes d'absorption (360, 380-390 et 540-570 mμ) apparaissent plus ou moins accentuées suivant les cas. La bande entre 540 et 570 mμ résulte d'une oxydation ultérieure de composés intermédiaires formés.

Nous avions constaté [1] que les groupes chromophores responsables de l'absorption des résines formophénoliques insolubles pourraient être recherchés dans les produits intermédiaires solubles de la condensation du phénol et du formaldéhyde en milieu basique. D'autre part, nous avons montré que les groupes chromophores formés par oxydation, ou des groupements précurseurs très sensibles à l'oxydation, sont inclus dans les polycondensats.

Le mélange réactionnel phénol-formaldéhyde-soude fournit un grand nombre de phénols-alcools à divers stades de polycondensation, dont certains peuvent posséder des groupes chromophores. L'isolement d'une espèce chimique colorée s'avère dans ce cas particulièrement difficile. Le but de ce travail a été de trouver les conditions optimales d'isolement de corps colorés permettant d'étudier ultérieurement la nature chimique des groupes chromophores.

Divers phénols-alcools, susceptibles de prendre naissance dans ce mélange, ont été parfaitement purifiés par chromatographie sur alumine, jusqu'à ce que leur spectre visible ne présente plus de trace de bande d'absorption. Ces corps sont ensuite chauffés en solution aqueuse de soude (0,03 N) à 100°, à la concentration de 1,5 mole/l, soit à l'air, soit sous argon [2]. Les spectres ont été enregistrés entre 356 et 700 mμ et la composition du mélange a été étudiée par chromatographie sur papier [3], [4].

Hydroxyméthyl-2 phénol. — En opérant à l'abri d'oxygène, le mélange réactionnel reste pratiquement incolore, même après une exposition pendant 15 mn à l'action de l'air à la température ambiante. Cependant, si l'opération complète est faite à l'air, le spectre du mélange présente une bande très large partant d'environ 650 mμ, dont l'intensité s'accroît vers les plus courtes longueurs d'onde avec un maximum peu marqué vers 550-575 mμ et un autre plus important vers 380 mμ.

Les concentrations des constituants ont été déterminées après séparation par chromatographie sur papier et copulation avec la paranitraniline diazotée, par des mesures spectrophotométriques. Le mélange est composé du produit de départ et de l'hydroxyméthyl-3 dihydroxy-4.2′ diphénylméthane [5].

Hydroxyméthyl-4 phénol. — Les essais ont été faits comme ci-dessus.

Le spectre de la solution préparée et chauffée à l'abri de l'oxygène présente une seule bande partant de 450 mμ avec maximum en deçà de 356 mμ. Cependant, en abandonnant le mélange réactionnel à l'air pendant 15 mn, la bande à 570 mμ apparaît très nettement. La bande située vers 350 mμ peut être due au *p*-hydroxybenzaldéhyde ([6]) dont la présence expliquerait la formation de groupements très sensibles à l'oxydation (cas des leucobases de la série du triphénylméthane).

En présence d'air, deux bandes apparaissent simultanément : l'une entre 540 et 630 mμ avec maximum vers 570 mμ ; l'autre partant de 500 mμ vers les longueurs d'onde plus courtes.

Le mélange réactionnel contient le produit de départ, le dihydroxy-4.4' diphénylméthane et le dihydroxyméthyl-2.4 phénol.

Dihydroxy-4.4' diphénylméthane. — Bien que ce corps ne possède aucune fonction hydroxyméthyle, nous l'avons étudié, car il est à considérer comme composé intermédiaire, du fait de sa formation dans la réaction précédente. La concentration de départ en composé phénolique était de 0,45 mole/l et celle en soude de 0,9 mole/l. Les autres conditions étaient identiques à celles des cas précédents.

A l'abri de l'oxygène la solution reste pratiquement incolore. Aucune bande n'y apparaît par courte exposition à l'air, à la température ambiante.

En présence d'oxygène, deux bandes se manifestent : l'une avec maximum vers 540 mμ et l'autre partant de 430 mμ vers les longueurs d'onde plus courtes.

Trihydroxyméthyl-2.4.6 phénol et tétrahydroxyméthyl-3.5.3'.5' dihydroxy-4.4' diphénylméthane. — Ces deux corps sont très difficiles à obtenir à une pureté spectrale absolue, seules les condensations en présence d'oxygène ont été étudiées. Les spectres d'absorption des produits condensés sont très proches de ceux de l'hydroxyméthyl-4 phénol et de l'hydroxyméthyl-2 phénol respectivement.

Dans ces deux cas, il se forme chaque fois des macropolymères.

Les résultats observés tendent à prouver que :

1° Les condensations en milieu basique des produits intermédiaires de condensation du phénol et du formaldéhyde sont accompagnées des phénomènes de coloration entièrement analogues à ceux observés pour un mélange réactionnel phénol-formaldéhyde-soude.

2° La bande d'absorption à 540-570 mμ est ici aussi formée par oxydation, mais deux cas principaux ont pu être distingués : en présence de groupes hydroxyméthylés en position para par rapport au groupe phénolique, l'oxydation est sensiblement plus facile et la coloration rouge plus forte qu'en leur absence.

3° Les bandes d'absorption en deçà de 450 mμ sont formées à l'abri d'oxygène surtout quand il s'agit d'un composé para hydroxyméthylé.

4° Un effet hypsochrome est observé systématiquement par acidification des solutions basiques.

5° Lors des condensations de l'hydroxyméthyl-2 phénol et de l'hydroxyméthyl-4 phénol, ainsi que de celle du dihydroxy-4.4' diphénylméthane, il n'a pas été possible, à l'aide de la chromatographie sur papier, de détecter la présence de condensats supérieurs au dimère. Les corps colorés ont donc vraisemblablement de faibles masses moléculaires permettant de ce fait leur isolement en vue de leur détermination de structure.

(1) J. Petit et M. S. Jaćović, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2165.
(2) J. Petit et M. S. Jaćović, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2721.
(3) J. A. Freeman, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 955.
(4) J. B. Pridham, *Anal. Chem.*, 29, 1957, p. 1167.
(5) J. Reese, *Kunststoffe*, 45, 1955, p. 139.
(6) H. W. Lemon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2998.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ÉLECTRONIQUE. — *Corrélation entre* K^+ *et* Na^+ *dans le cycle du renouvellement de la polarisation de la membrane cellulaire.* Note de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Introduction. — Les phénomènes de conduction nerveuse et de contraction musculaire s'accompagnent de cycles de réactions chimiques activées par des cations métalliques. La corrélation entre les cations explique le phénomène physiologique. Ainsi la conduction nerveuse se manifeste par une dépolarisation se propageant sur la surface de la membrane du nerf. Or cette dépolarisation s'accompagne d'une sortie de K^+ et d'acétylcholine (Ach) liée à une entrée de Na^+ qui provoque un renversement du potentiel de membrane. Puis la réaction s'inverse et rétablit la polarisation positive de la membrane.

Une étude théorique (1) de l'action de Na^+ et de K^+ sur Ach a montré qu'en présence d'un composé phosphorylé tel que le phosphate de carbonyl, K^+ active la synthèse de Ach alors que Na^+ provoque la dissociation. Mais ce fait n'est pas suffisant pour montrer le rôle des transports ioniques corrélés.

L'étude morphologique de la membrane montre qu'elle est constituée de molécules de phospholipides dirigées parallèlement les unes aux autres. Le phénomène physiologique se produisant au niveau de ces molécules il semble donc évident qu'il soit lié à un cycle de réactions chimiques où ces molécules interviennent. Type de réactions qui appartiennent aux cycles dynamiques définis par J. Polonovski (2). Déjà Hokin et Hokin avaient suggéré que la « pompe à sodium » pourrait être expliquée par le cycle des acides phosphatidiques (2). Dans le cas du nerf : K^+, Ach et Na^+ interviennent et leur transport doit être considéré dans le cycle des réactions chimiques avec les phospholipides de la membrane. La choline étant la base de la lécithine on peut imaginer que ce cycle soit celui du renouvellement de la base dans la lécithine en même temps que celui d'une acylation. D'où utilisation d'Ach. Cette hypothèse m'a conduite à une étude théorique, du point de vue de la Chimie électronique, des complexes lécithine-K^+ et lécithine-Na^+. Puis des complexes formés par ces cations et les produits dissociés : Ach, glycéride, PO_4H_2.

K^+ et Na^+ donnent des complexes de coordination 4 et l'on peut considérer, qu'étant donné la structure moléculaire de la lécithine, les atomes intéressés dans la réaction comme situés dans un même plan.

Calcul des charges. — Ne sont données ici que les charges sur les atomes participant au cycle dynamique.

Complexe lécithine-K^+ :

Diglycéride.					Phosphate.				
CH_3.	O.	CO.	CH_2.......	CH_2.	OH.	O_{CP}.	P.	O_{PC}.	OH.
−0,08	−0,55	+0,82	−0,04	+0,93	−0,14	+0,31	−0,18	+0,22	−0,09

Choline.		
CH_2.......	CH_2	$N(CH_3)_3$.
−0,03	−0,14	−0,34

D'après la distribution des charges, on peut envisager une rupture :

1° Entre CO (+ 0,82) et CH_2 (— 0,04) neutre dissociant ainsi un groupement acétyl dans le diglycéride.

2° Entre CH_2 (+ 0,93) du diglycéride et O_{CP} (+ 0,31) du phosphate auque lil est lié.

3° La liaison entre O_{PC} (+ 0,22) du phosphate et le CH_2 (+ 0,03) neutre de la choline doit être assez labile.

On peut d'autre part penser à une liaison possible entre O (— 0,55) du groupement acétyl dissocié et le CH_2 neutre de la choline.

Complexe lécithine-Na^+. — La distribution des charges est peu différente de celle du complexe potassique si ce n'est que la dissociation d'un groupement acétyl dans le diglycéride est moins probable car on a CH_2 (— 0,14).

Complexe Ach — P—Na^+—*reste diglycéride.* — Le calcul de la distribution des charges a été effectué après dissociation des groupements qui présentaient entre eux des liaisons labiles. Le phosphate est dissocié de la diglycéride et ce dernier a perdu un acétyl qui a formé de l'Ach avec la choline. Ceci pour voir les possibilités de la réaction de la synthèse de la lécithine à partir de ses éléments.

Acétyl-choline.						Reste diglycéride.	
CH_3.	CO.	O.	CH_2.......	CH_2.	$N(CH_3)_3$.	CH_2.......	CH_2.
−0,10	−0,16	+0,27	0,0	−0,14	−0,41	+0,76	+0,96

Phosphate.				
OH.	O_{CP}.	P.	O_{PC}.	OH.
+0,03	−0,94	+0,81	−0,94	+0,03

1° Une rupture est possible entre O (+ 0,27) et le CH_2 neutre de l'Ach.

2° Une liaison peut se faire entre CO (— 0,16) et CH_2 (+ 0,76) resynthétisant le diglycéride.

3° Le renouvellement de la choline peut se produire par l'intermédiaire d'un groupement phosphate : liaison entre CH_2 (+ 0,96) et O_{CP} (— 0,93), d'autre part entre O_{PC} (— 0,94) et le CH_2 neutre après dissociation de l'Ach.

La même réaction n'est pas réalisable par K^+ qui inhibe la dissociation de l'Ach. Elle ne peut l'être que par l'intervention de Na^+.

ÉNERGIES DE RÉSONANCE ET POTENTIEL D'ACTION. — Pour un même cation bioactivateur, la différence entre les énergies de résonance du complexe activé et du complexe contenant les produits de la réaction donne le potentiel d'activation. Si cette énergie est positive la réaction est spontanée, si elle est négative il faut fournir cette énergie pour que la réaction ait lieu. Pour le complexe potassique le potentiel d'activation est de — 20 kc. Il faut donc fournir une énergie de 20 kc environ pour la réaction avec K^+ seul. Pour le complexe sodique le potentiel d'activation est de — 22,19 kc.

L'excès d'énergie fournie par la formation du complexe sodique sur celle nécessaire à la dissociation du complexe potassique (c'est-à-dire à la dépolarisation) doit représenter le potentiel d'action. Ce potentiel d'action calculé est d'environ 95 mV donc très voisin de la valeur expérimentale (100 mV).

Remarque. — La plus haute orbitale occupée dans le complexe lécithine-M^+ est représentée par 2,477 Δ, que ce soit K^+ ou Na^+.

DISCUSSION. — On peut donc supposer un schéma très simplifié du renouvellement du potentiel de membrane dans la conduction nerveuse, lié au cycle dynamique du renouvellement de la choline en même temps que celui de l'acétylation dans la lécithine. Ce cycle rapide est lié à la formation d'Ach et a sa dissociation, d'où la nécessité de l'action corrélée de K^+ et de Na^+. Le départ de K^+ et de l'Ach permet l'entrée de Na^+. Puis, selon la théorie des échangeurs de cations, K^+ vient prendre la place de Na^+ dans la membrane. Il s'agit dans cette étude de nerfs non myélinisés.

Ce schéma paraît en accord avec le fait que les échanges K^+/Na^+ sont dans un rapport égal à 1. De plus ces échanges se produisent très près de la face extérieure de la membrane, comme il a été montré, car en injectant des cations dans l'axone ils émigrent très rapidement vers la membrane (A. L. Hodgkin). A ce cycle rapide doit s'adjoindre un cycle lent où interviennent les phénomènes respiratoires cellulaires dont la formation d'ATP.

(1) A. GOUDOT, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 120.
(2) J. POLONOVSKI, *VIes Journées biochimiques latines*, Genève, 25-28 mai 1961.

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur la formation de quelques uranates alcalins et alcalino-terreux en milieu aqueux.* Note (*) de M. **André Chambionnat**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'auteur a étudié par potentiométrie, conductimétrie et analyse chimique, les produits formés par la réaction à froid de solutions d'hydroxydes de calcium, de lithium, de sodium et de potassium sur les sels d'uranyle en solution. Les résultats conduisent à distinguer dans l'ordre de saturation croissante par les bases : un sel complexe hexanucléaire d'uranium, un uranate hexanucléaire et un diuranate. La chaux produit, en outre, dans les mêmes conditions l'uranate $Ca(UO_2)O_2$.

Au cours de nos recherches sur le dosage de l'uranium dans les phosphates sédimentaires du Maroc, nous avons été amené à étudier les uranates de calcium susceptibles d'être produits par voie humide et à la température ordinaire.

Nous avons également étudié les uranates alcalins afin de préciser les résultats obtenus.

Dans une première série d'expériences, nous avons suivi par potentiométrie la variation de pH d'une solution de sel d'uranyle, lorsqu'on y ajoute des quantités croissantes de solution d'hydroxyde de calcium, de lithium, de sodium ou de potassium.

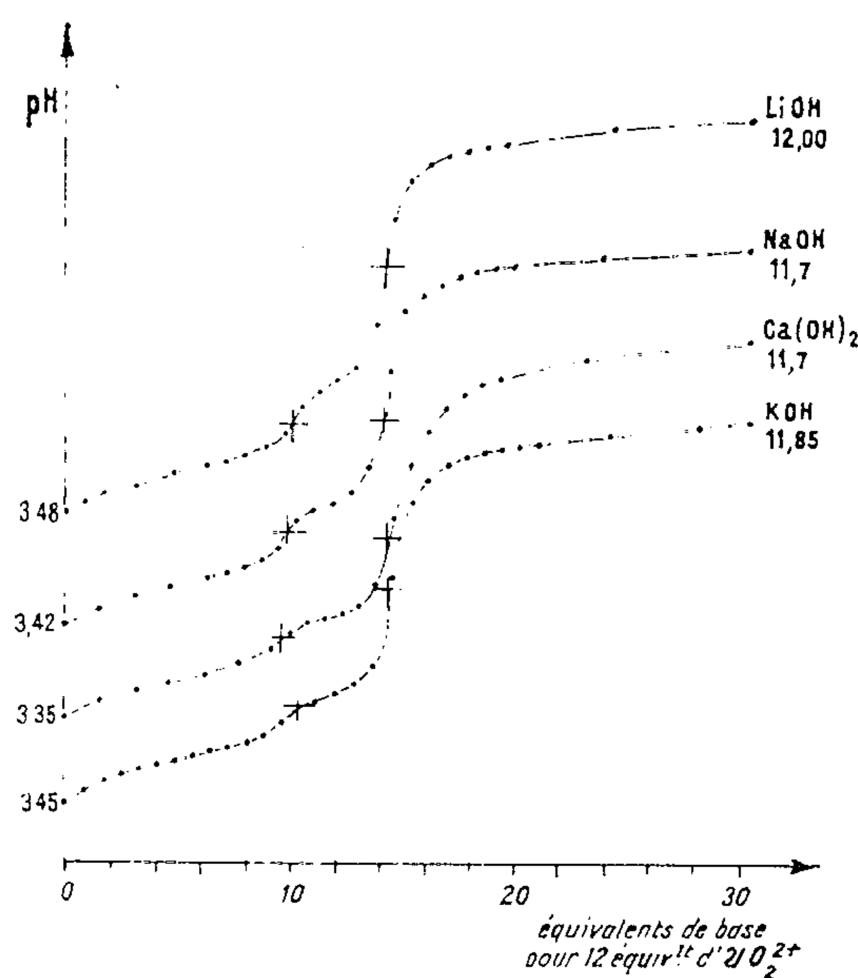


Fig. 1.

La figure 1 représente l'ensemble des résultats obtenus.

Les quantités de bases ajoutées figurent en abscisse et sont exprimées en équivalents-grammes pour 12 équiv-g de sel d'uranyle, afin de faciliter l'interprétation ultérieure des courbes.

On voit sur chacune de ces courbes deux points d'inflexion le : premier correspond à 10 équiv-g de base pour 12 équiv-g de sel d'uranyle, le second à 14 équiv-g de base pour 12 équiv-g de sel d'uranyle.

Les courbes ne révèlent aucun accident dans les régions qui correspondent à la formation de l'hydroxyde d'uranyle (addition de 12 équiv-g de base), à celle du diuranate (addition de 18 équiv-g de base) ou à celle de l'uranate (addition de 24 équiv-g de base).

Pour préciser ces points, nous avons entrepris une étude par conductimétrie à volume constant, sur les produits de la réaction de quantités croissantes des divers hydroxydes étudiés sur une quantité constante de sel d'uranyle.

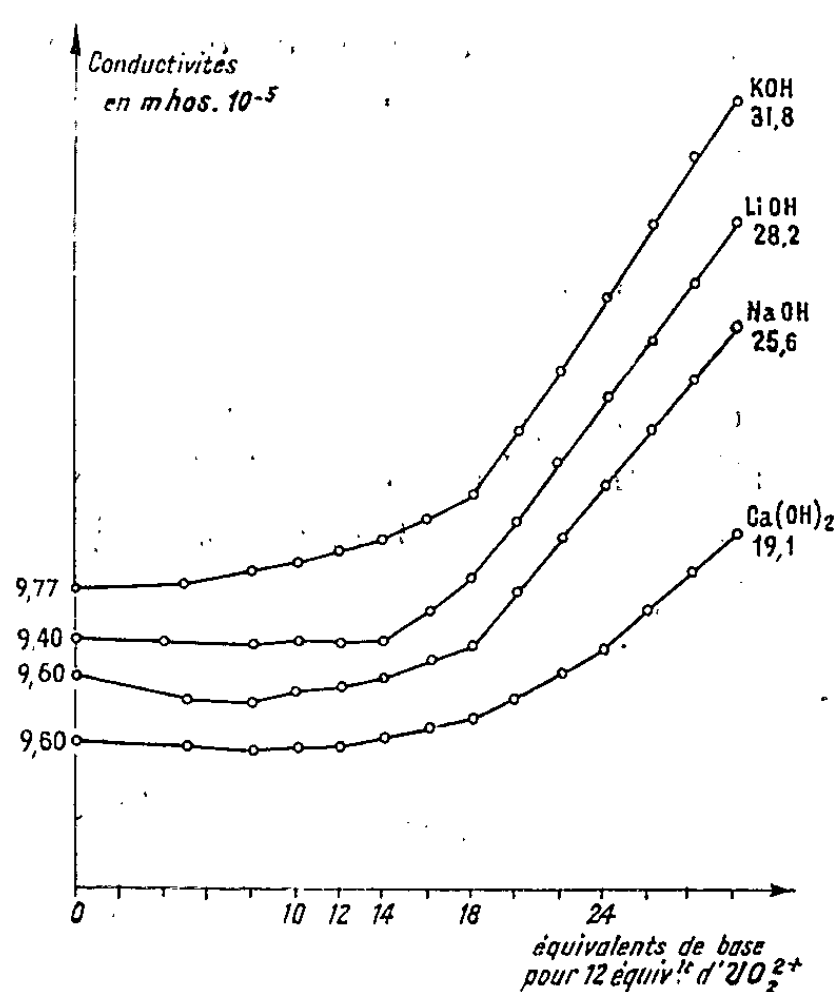


Fig. 2.

La figure 2 représente les courbes de variation des conductivités en fonction des additions de base exprimées en équivalents-grammes pour 12 équiv-g de sel d'uranyle.

Dans le domaine compris entre 0 et 14 équiv-g de base, les phénomènes sont beaucoup moins nets que ceux qui avaient été observés par potentiométrie; par contre, on observe un changement de pente des courbes au point qui correspond à la formation du diuranate (addition de 18 équiv-g de base pour 12 équiv-g de sel d'uranyle).

En outre, on observe, sur la courbe relative aux additions de chaux un changement de pente supplémentaire qui correspond à l'uranate $Ca(UO_2)O_2$ (24 équiv-g de base pour 12 de sel d'uranyle).

Nous avons vérifié l'existence des diuranates de potassium et de sodium en séparant les précipités formés et en dosant les ions OH^- libres provenant d'un excès de base.

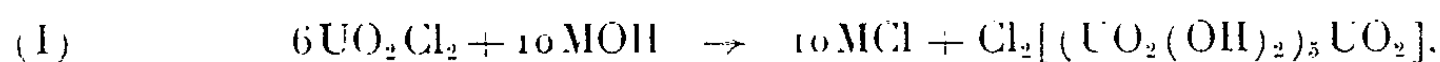
Nous avons retrouvé les ions OH^- excédentaires dans le cas de la soude et de la potasse. Ces résultats correspondent à ceux qu'avait obtenus Jolibois en 1922 [1].

Par contre, la chaux ajoutée après la formation du diuranate de calcium semble s'être combinée pour donner naissance à l'uranate.

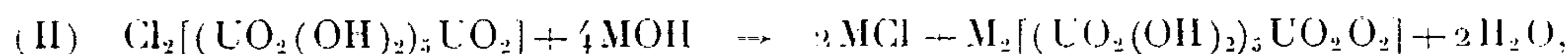
Pour confirmer ce dernier point nous avons traité le sel d'uranyle par des quantités de chaux excédentaires par rapport à celles qui donneraient l'uranate, et nous avons dosé l'alcalinité libre des systèmes, après évaporation à sec, dans un milieu glycérine-alcool absolu qui permet d'éviter l'hydrolyse [2].

Nous avons ainsi retrouvé les quantités de chaux ajoutées au-delà du point d'équivalence correspondant à l'uranate $Ca(UO_2)O_2$.

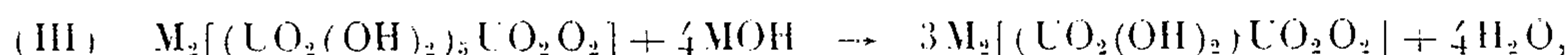
Si l'on admet l'existence de groupements polynucléaires complexes d'uranyle [3], [4], [5], [6], et si l'on admet en particulier l'existence de composés du type : $[UO_2[(OH)_2 UO_2]]_n^{2+}$, où « n » varie de 1 à 6 [Ahrland et ses collaborateurs [7]], on est conduit à interpréter ces résultats expérimentaux à l'aide des équations chimiques suivantes :



(I) $6UO_2Cl_2 + 10MOH \rightarrow 10MCl + Cl_2[(UO_2(OH)_2)_5UO_2]$.



(II) $Cl_2[(UO_2(OH)_2)_5UO_2] + 4MOH \rightarrow 2MCl + M_2[(UO_2(OH)_2)_5UO_2O_2] + 2H_2O$,

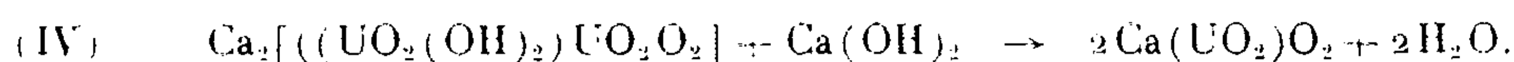


(III) $M_2[(UO_2(OH)_2)_5UO_2O_2] + 4MOH \rightarrow 3M_2[(UO_2(OH)_2)UO_2O_2] + 4H_2O$,

avec

$$M = Li.Na.K.\frac{1}{2}Ca$$

et enfin avec la chaux seulement :



(IV) $Ca_2[((UO_2(OH)_2)UO_2O_2] + Ca(OH)_2 \rightarrow 2Ca(UO_2)O_2 + 2H_2O$.

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) P. Jolibois et R. Bossuet, *Comptes rendus*, 174, 1922, p. 1625.

(2) W. Lerch et R. H. Bogue, *J. Ind. Eng. Chem.*, 18, 1926, p. 739.

(3) J. Faucherre, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1367.

(4) T. V. Arden, *J. Chem. Soc.* (Suppl. Iss. n° 2), 1949, p. 299.

(5) S. Ahrland, *Acta Chem. Scand.*, 3, 1949, p. 374.

(6) C. Tanford, R. Tichenon et H. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4491.

(7) S. Ahrland, S. Hietanen et L. Sillen, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 1907.

(*Laboratoire officiel d'Analyses
et de Recherches chimiques de Casablanca.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les équilibres liquide-solide du système binaire eau-métaborate de potassium.* Note de M. **Paul Toledano**, présentée par M. Paul Pascal.

Le diagramme des équilibres liquide-solide du système binaire H_2O-KBO_2 a été établi jusqu'aux températures voisines de 300°C (étude sous pression). En dehors de la glace, les phases solides sont les hydrates suivants : $B_2O_3.K_2O.8H_2O$ stable en dessous de 24°, $B_2O_3.K_2O.2,5\,H_2O$ stable jusqu'à 195°, et enfin : $B_2O_3.K_2O.0,5\,H_2O$. Au-dessus de 250° la phase solide est le métaborate anhydre.

Le métaborate de potassium (ou monoborate) n'a été qu'assez peu étudié jusqu'à présent. Sous forme anhydre il présente une structure connue : un anion cyclisé $B_3O_6^{3-}$ (Zachariasen) [1]. Une isotherme (30°) du système ternaire H_2O-K_2O-B_2O_3 a montré à Dukelski [2] un hydrate : $B_2O_3.K_2O.2,5\,H_2O$ qui, analysé par d'autres auteurs, aurait une composition un peu plus riche en eau : $3H_2O$ [3], [4], [5], ou encore 2 2/3 H_2O [6]. Enfin Rosenheim et Leyser [7] ont signalé un hydrate cristallisant vers 6° et donnant à l'analyse la composition $B_2O_3.K_2O.8\,H_2O$.

J'ai entrepris l'étude systématique, dans l'intervalle de températures compris entre — 70 et 300°, du système binaire eau-métaborate de potassium. Les méthodes d'investigation utilisées ont été d'une part, les mesures de solubilité, pour le tracé des branches de liquidus, et d'autre part l'analyse thermique par courbes d'échauffement avec étude calorimétrique des paliers d'invariance, pour l'identification des espèces chimiques en équilibre avec les solutions. Ce travail complète l'examen du système ternaire H_2O-K_2O-B_2O_3 que j'ai entrepris entre les températures 0 et 140°. La solubilité du métaborate se révèle toujours congruente.

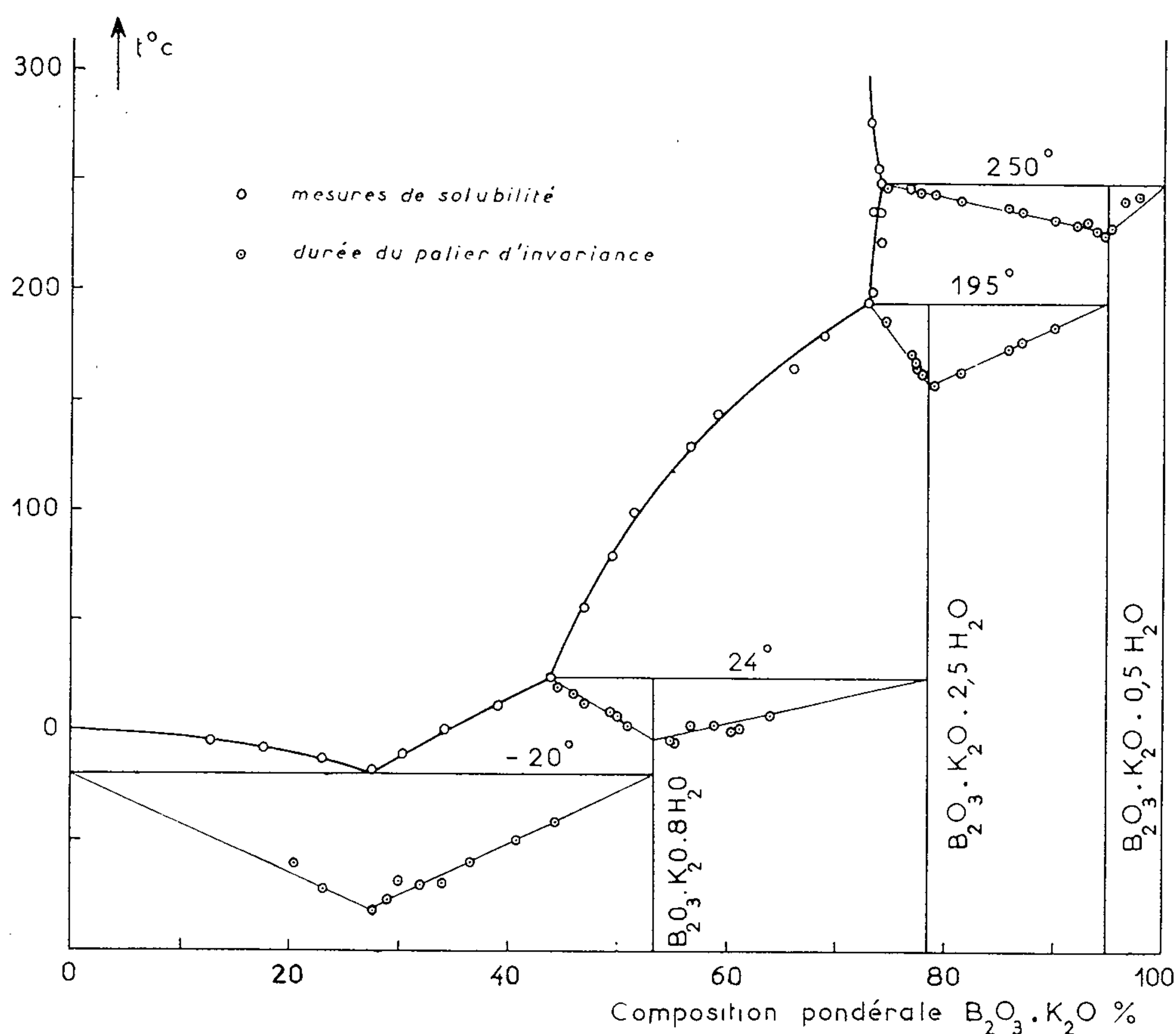
Au-dessus du point d'ébullition de la solution saturée il fallait opérer sous pression. Pour réaliser l'analyse thermique j'ai utilisé la bombe décrite par Rollet et Bouaziz [8]. Les mesures de solubilité ont été faites dans une autre bombe mise au point par Bouaziz [9].

Le diagramme représenté sur la figure groupe l'ensemble des résultats. En dessous de la température 122° les équilibres correspondent à la pression atmosphérique. Au-dessus, la pression, qui est celle de la vapeur d'eau de la solution saturée, croît à mesure que la température s'élève pour atteindre une quarantaine d'atmosphères à 260°.

On voit apparaître trois hydrates qui, rapportés à l'écriture dualistique $B_2O_3.K_2O$, correspondent à des formules comportant 8 H_2O, 2,5 H_2O et 0,5 H_2O. Le premier est stable en dessous de la transition 24°. Le second

a un vaste domaine compris entre les deux transitions 24 et 195°. Enfin au-dessus de 250° le borate anhydre se dépose.

L'hydrate à 8 H_2O demande pour cristalliser spontanément une agitation énergique durant plusieurs heures et une température voisine de — 60°. La possession de germes, conservés en milieu réfrigéré, permet par ensemencement une cristallisation rapide et un travail plus facile. La formule en 8 H_2O résulte du graphique de Tammann tant pour l'eutexie glace-sel à — 20° que pour la transition 24°.



L'hydrate à 2,5 H_2O a demandé un examen attentif en raison de l'incertitude que présente la littérature scientifique sur sa composition. L'étude calorimétrique des deux transitions 24 et 195° a été utilisée; elle permet de rejeter avec certitude les formules en 3 H_2O et en 2,666 H_2O bien que cette dernière composition, proposée par Lehmann et Gaube (⁶), soit très voisine de la formule adoptée 2,5 H_2O.

L'hydrate $B_2O_3.K_2O.0,5\,H_2O$ apparaît à la transition de 195°. Il se décompose à 250° en fournissant le borate anhydre. Ici encore c'est l'étude calorimétrique des invariants 195 et 250° qui conduit à la composition 0,5 H_2O.

Dans le tableau suivant les coordonnées des points caractéristiques du diagramme ont été groupées. Les compositions indiquées sont pondérales (grammes de sel anhydre pour 100 g de solution).

	t^o.	%.	Phases solides.
Eutexie	— 20	27,1	Glace + $B_2O_3.K_2O.8H_2O$
Transition	+ 24	43,8	$B_2O_3.K_2O.8H_2O$ + $B_2O_3.K_2O.2,5H_2O$
»	+195	73,0	$B_2O_3.K_2O.2,5H_2O$ + $B_2O_3.K_2O.0,5H_2O$
»	+250	74,0	$B_2O_3.K_2O.0,5H_2O$ + $B_2O_3.K_2O$

(1) ZACHARIASEN, *J. Chem. Phys.*, 5, 1937, p. 919.
(2) DUKELSKI, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 50, 1906, p. 38.
(3) ATTERBERG, *Bull. Soc. Chim.*, 1874, p. 350; *Z. anorg. allgem. Chem.*, 48, 1906, p. 367.
(4) MENZEL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 166, 1927, p. 63.
(5) FERRARI et MAGNANI, *Gazz. chim. Ital.*, 69, 1939, p. 276.
(6) LEHMANN et GAUBE, *Z. Chem.*, 1, 1961, p. 93.
(7) ROSENHEIM et LEYSER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 119, 1921, p. 19.
(8) ROLLET et BOUAZIZ, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2578.
(9) BOUAZIZ, *Ann. Chim.*, 1961, p. 356.

(*Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Chimie, VI, 8, rue Cuvier, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallographique et magnétique de la solution solide* $VO_4Co_{2-2x}Ni_{2x}$. Note (*) de MM. **Jean-Claude Bernier**, **Paul Poix** et **André Michel**, transmise par M. Georges Chaudron.

L'orthohypovanadate de cobalt VO_4Co_2 (VO_2 2CoO) est un spinelle (1), (2), (3) qui est paramagnétique à la température ordinaire. L'orthohypovanadate de nickel VO_4Ni_2 n'a jamais été observé et ne semble pas exister. Cependant, les nombreuses analogies existant entre les ions Co^{2+} et Ni^{2+} peuvent laisser prévoir une substitution du cobalt par le nickel. Nous avons donc tenté la préparation des solutions solides $VO_4Co_{2-2x}Ni_{2x}$ qui pouvaient également par leurs propriétés magnétiques apporter une contribution à la connaissance des propriétés de l'ion nickel dans les composés spinelles.

Ces solutions solides existent effectivement pour les valeurs de x comprises entre 0 et 0,55; elles ont été préparées par plusieurs recuits successifs, en ampoules de silice scellées sous vide, des mélanges d'oxydes correspondants. La température de recuit a été fixée aux environs de 800° et chaque recuit de trois jours a été suivi d'un broyage fin au mortier d'agate et d'un contrôle de structure. Après quatre recuits les échantillons n'évoluent plus. Ils subissent un dernier chauffage à 900° et sont trempés à l'air.

Les diagrammes de rayons X (diffractomètre avec la radiation $K\alpha_1$ du cobalt) indiquent que tous les termes de la solution solide cristallisent dans le système spinelle (1) (groupe d'espace F 3 *dm*). Pour des valeurs de x supérieures à 0,55 apparaissent des raies supplémentaires d'oxyde de nickel. Une solution solide continue s'étend donc de VO_4Co_2 jusqu'au composé limite ayant une concentration en nickel légèrement supérieure à celle du composé mixte VO_4CoNi. Le paramètre cristallin a été calculé sur plusieurs raies : la précision est de l'ordre de 0,001 Å. Le tableau et la figure résument nos résultats. On peut remarquer que les valeurs trouvées pour VO_4Co_2 sont en assez bon accord avec celles de la littérature.

X.	Composé.	*a* (Å).
0	VO_4Co_2	8,382
0,1	$VO_4Co_{1,8}Ni_{0,2}$	8,377
0,2	$VO_4Co_{1,6}Ni_{0,4}$	8,372
0,3	$VO_4Co_{1,4}Ni_{0,6}$	8,368
0,4	$VO_4Co_{1,2}Ni_{0,8}$	8,365
0,5	$VO_4Co_1Ni_1$	8,361
0,6	$VO_4Co_{0,8}Ni_{1,2}$	8,359
0,7	$VO_4Co_{0,6}Ni_{1,4}$	8,360
0,8	$VO_4Co_{0,4}Ni_{1,6}$	8,360

L'étude magnétique de VO_4Co_2 a montré qu'il était ferromagnétique à basse température vers 160°K.

La détermination des points de Curie est effectuée au moyen d'un appareil de type balance de torsion mis au point au laboratoire. L'échantillon placé dans une nacelle d'aluminium plonge dans une enceinte formée par un mandrin de cuivre de forme spéciale. Ce dernier refroidi d'abord par immersion dans l'azote liquide, se réchauffe lentement dans un vase

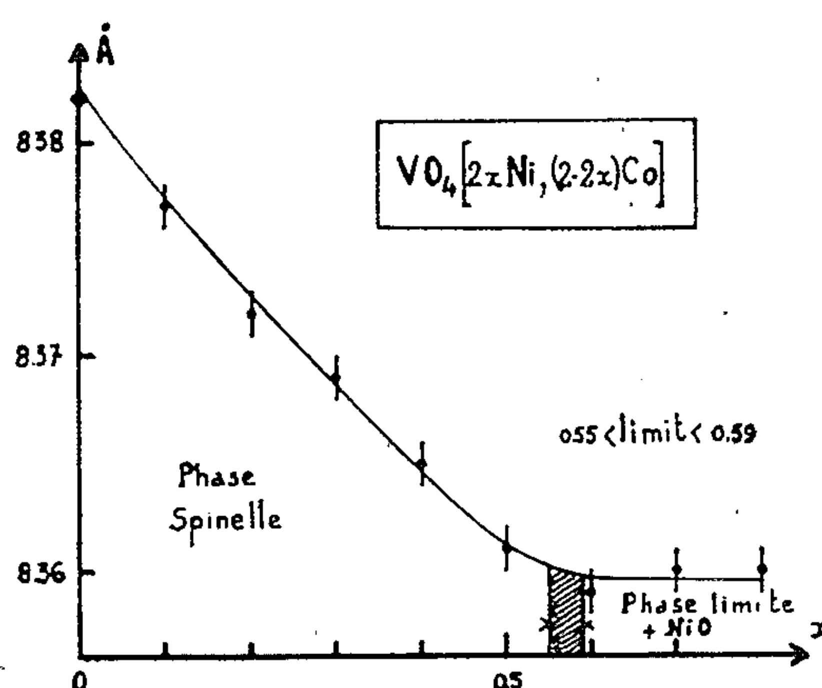


Fig. 1.

Dewar grâce à une résistance parcourue par un faible courant. La montée en température est linéaire et d'environ 3° par minute de 77 à 350°K. La descente en température quoique moins régulière permet cependant

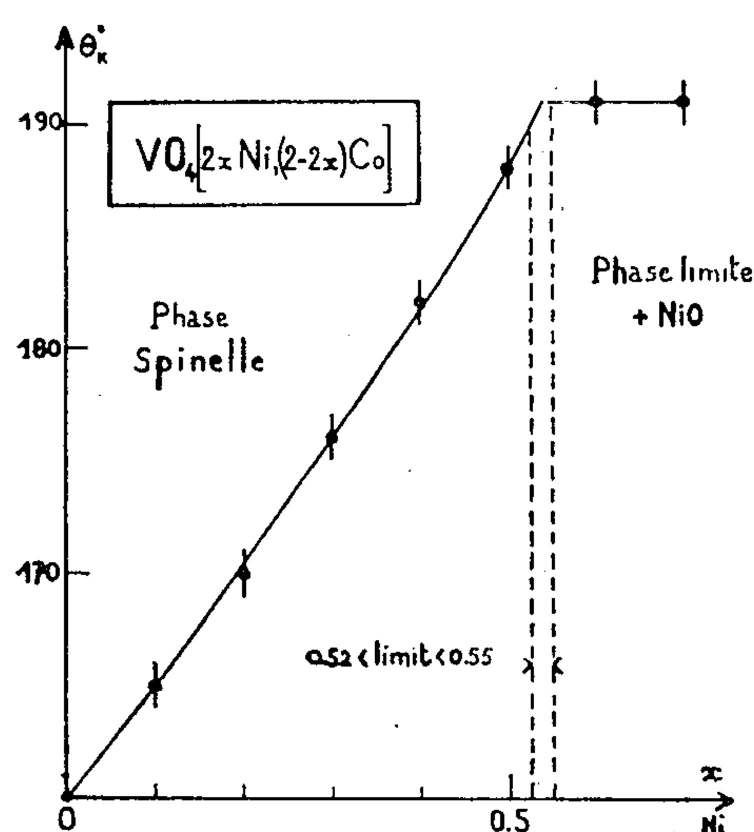


Fig. 2.

d'avoir une appréciation du point de Curie. La température et l'élongation correspondant à l'aimantation sont enregistrées simultanément sur un enregistreur M. E. C. I. Ainsi adapté, l'appareil « thermomagnétique » assure une excellente reproduction des résultats à $\pm$ 1°. L'allure des courbes thermomagnétiques obtenues montre que les solutions solides étudiées sont bien cristallisées et de composition bien définie. La variation de la

température du point de Curie en fonction du taux de substitution en nickel est sensiblement linéaire comme le montrent le tableau et la courbe 2 qui résument nos résultats.

X.	Composés.	Point de Curie en °K.
0	VO_4Co_2	160°
0,1	$VO_4Co_{1,8}Ni_{0,2}$	165
0,2	$VO_4Co_{1,6}Ni_{0,4}$	170
0,3	$VO_4Co_{1,4}Ni_{0,6}$	176
0,4	$VO_4Co_{1,2}Ni_{0,8}$	182
0,5	$VO_4Co\ Ni$	188
0,6	$VO_4Co_{0,8}Ni_{1,2}$	191
0,7	$VO_4Co_{0,6}Ni_{1,4}$	191

Cette étude a montré une substitution effective de l'ion Ni^{2+} à l'ion Co^{2+} jusqu'à 55 % environ avec diminution de la maille du spinelle, et augmentation de la température du point de Curie en fonction du taux de substitution. L'étude des intensités de raies et des moments magnétiques actuellement en cours doit apporter des éléments qui permettront de préciser les positions des différents atomes dans les sites de la maille spinelle.

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) RUDORFF G. WALTER et H. BECHER, *Z. anorg. allgem. Chim.*, 1956, p. 285-287.

(2) B. REUTER et J. SIEWERT, *Congrès international de Chimie pure et appliquée*, Paris, 1957, p. 125.

(3) B. REUTER, JASKOWSKY et E. RIEDEL, *Z. Elektrochem.*, 63, 1959, p. 937.

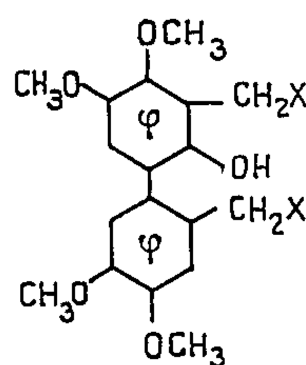
(4) BARTH et POSNJAK, *Z. Kristall.*, A, 82, 1932, p. 325.

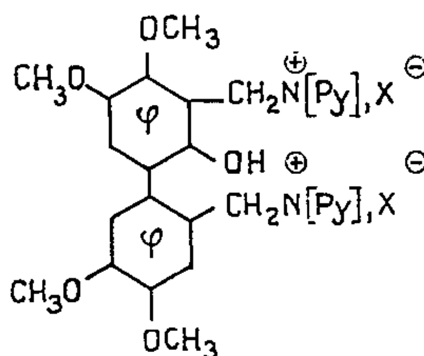
CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés halométhylés et azotés de l'hydroxy-2 tétraméthoxy-4.5.4'.5' biphényle.* Note (*) de Mme **Élisabeth Matarasso-Tchiroukhine**, présentée par M. Marcel Delépine.

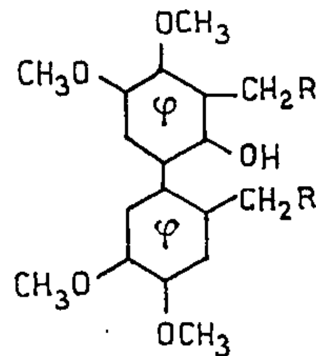
Les hydroxy-2 bis-(chlorométhyl)-3.2' et hydroxy-2 bis-(iodométhyl)-3.2' tétraméthoxy-4.5.4'.5' biphényles sont préparés par halométhylation de l'hydroxy-2 tétraméthoxy-4.5.4'.5' biphényle. La forte réactivité des halogènes a permis d'obtenir aisément à partir des dérivés halométhylés, d'une part, des sels quaternaires par action de bases pyridiques et, d'autre part, des aminophénols par action de la diéthylamine et de la morpholine.

L'hydroxy-2 tétraméthoxy-4.5.4'.5' biphényle se forme avec un rendement atteignant 15 %, au cours de la préparation du diméthoxy-3.4 phénol [1].

Afin de les comparer aux dérivés analogues obtenus à partir de l'oxyde de diméthoxy-3.4 phényle [1], nous avons étudié les dérivés halométhylés (I, II) de l'hydroxy-2 tétraméthoxy-4.5.4'.5' biphényle, les sels de pyridinium et d'*i*-quinoléinium correspondants (III, IV, V, VI) ainsi que les aminophénols (VII, VIII) obtenus par action de la diéthylamine et de la morpholine sur les dérivés halogénés.







I X = Cl
II X = I

III X = Cl } N(Py) = Pyridine
IV X = I

V X = Cl } N(Py) = Quinoléine
VI X = I

VII R = $-N(C_2H_5)_2$
VIIa Picrate
VIII R = – N(morpholino)O
VIIIa Picrate

Dérivés halométhylés. — *L'hydroxy-2 bis-(chlorométhyl)-3.2' tétraméthoxy-4.5.4'.5' biphényle* (I) est obtenu avec un rendement de 30 % par action du formol aqueux à 40 %, en excès, 6 ml, sur une solution refroidie d'hydroxy-2 tétraméthoxy-4.5.4'.5' biphényle, 4 g, dans du dioxanne anhydre, 50 ml, saturée par HCl gazeux, sec. Le mélange réactionnel, maintenu 1 h supplémentaire à température ambiante, est versé sur de la glace; le précipité formé est extrait au benzène. Le dérivé chlorométhylé se dépose pratiquement pur en reprenant à froid par de l'éther le résidu résultant de l'élimination du solvant; il est purifié par dissolution dans du benzène (1 partie) et reprécipitation par addition de cyclohexane (2 parties) à la solution benzénique.

Composé obtenu (*).	Solvant.	F (°C).	Calculé %. C.	Calculé %. H.	Calculé %. N.	Calculé %. X.	Calculé %. O.	Trouvé %. C.	Trouvé %. H.	Trouvé %. N.	Trouvé %. X.	Trouvé %. O.
(I)............	Benzène + Cyclohexane	168	55,86	5,21	–	18,32	–	56,80	5,55	–	18,14	–
(II)...........	CCl_4	193-194	37,94	3,55	–	44,53		38,25	3,80	–	–	–
(III)..........	Éthanol + Éther	Déc. 150 / F_{inst} 170-171	58,79	5,82	4,90	12,40	18,2	58,99	6,84	4,37	12,75	18,99
(IV)..........	Méthanol + Éther	$F_{pâteuse}$ 163-165	44,50	4,37	–		–	44,33	4,67	–	–	–
(V)...........	Éthanol + Éther	Déc. 210 / F_{inst} 218-220	64,34	5,55	4,17	10,58	15,5	64,16	6,11	4,23	9,88	15,4
(VI)..........	Méthanol	F_{inst} 238-240 se décomp. avant de fondre	51,11	4,06	3,32		–	51,08	4,52	3,33	–	–
(VII)..........	Méthanol + H_2O	87-88	67,88	8,77	6,09			66,41	8,69	6,10	–	–
(VII*a*)........	Éthanol (95°)	F_{inst} 169-170	49,71	5,05	12,21			49,22	5,77	–	–	–
(VIII).........	Cyclohexane	120	63,99	7,44	5,74			64,43	7,39	5,91	–	–
(VIII*a*)........	Éthanol (95°)	Décomp. / $F_{pâteuse}$ 124-126	48,24	4,48	11,87	–		47,8	4,92	11,22	–	–

(*) (I) $C_{18}H_{20}O_5Cl_2$; (II) $C_{18}H_{20}O_5I_2$; (III) $C_{28}H_{30}O_5N_2Cl_2 + 1,5H_2O$; (IV) $C_{28}H_{30}O_5N_2I_2 + 1,5H_2O$; (V) $C_{36}H_{34}O_5N_2Cl_2 + 1,5H_2O$; (VI) $C_{36}H_{34}O_5N_2I_2 + H_2O$; (VII) $C_{26}H_{40}O_5N_2$; (VII*a*) $C_{26}H_{40}O_5N_2.2C_6H_3O_7N_3$; (VIII) $C_{26}H_{36}O_7N_2$; (VIII*a*) $C_{26}H_{36}O_7N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$.

L'hydroxy-2 bis-(iodométhyl)-3.2' tétraméthoxy-4.5.4'.5' biphényle (II) est obtenu avec un rendement de 60 % environ, par action de l'éther chlorométhylique, 4 ml, sur le même phénol, 2 g, en solution dans de l'acide acétique anhydre, 25 ml, en présence d'acide iodhydrique, 2 ml. Le mélange réactionnel, abandonné pendant 15 h environ à température ambiante, laisse déposer le dérivé iodométhylé, pratiquement pur sous forme de prismes jaune pâle.

Les composés obtenus se prêtent à un certain nombre de synthèses, en particulier, ils réagissent très facilement sur les bases pyridiques et certaines amines secondaires.

ACTION SUR LES BASES PYRIDIQUES. — La solution du dérivé halométhylé dans la pyridine ou l'*i*-quinoléine anhydres, en excès, est maintenue à 100° pendant 10 mn. L'addition d'éther anhydre au mélange réactionnel conduit au dépôt d'une pâte cristallisant très lentement. Celle-ci, reprise par des solvants appropriés, conduit avec des rendements de 50 à 60 %, aux composés quaternaires (III, IV, V, VI), bien cristallisés, jaunes. Comme les dérivés analogues des bis-(halométhyl)-2.2' tétraméthoxy-4.5.4'.5' biphényles ([2]), ils cristallisent avec un nombre déterminé de molécules d'eau.

ACTION SUR LES AMINES SECONDAIRES. — Les amines tertiaires (VII, VIII) sont obtenues avec des rendements pratiquement quantitatifs, en laissant réagir les dérivés halométhylés sur l'amine correspondante, en excès, soit à la température d'ébullition de l'amine (diéthylamine), soit à 100°. La solution limpide obtenue en versant le mélange réactionnel refroidi dans de l'eau, est extrait au benzène (morpholine) ou à l'éther (diéthylamine). L'élimination du solvant conduit à l'amine pratiquement pure. L'hydroxy-2-bis-[N-N-diéthyl (aminométhyl)]-3.2' tétraméthoxy-4.5.4'.5' biphényle (VII) cristallise en aiguilles blanches soyeuses. *L'aminophénol, dérivé de la morpholine* (VIII), très longtemps visqueux, cristallise en houppes d'aiguilles blanches. Les picrates correspondants jaunes sont obtenus dans l'éthanol (VII *a*, VIII *a*).

Le tableau rassemble les caractéristiques des composés obtenus.

(*) Séance du 12 mars 1962.

([1]) E. MATARASSO-TCHIROUKHINE, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1867.

([2]) E. MATARASSO-TCHIROUKHINE et R. QUELET, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 630.

(Laboratoire de Chimie organique II, Sorbonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelles applications des hydrogénosilanes en Chimie organique : passage de la fonction amide primaire aux fonctions amine et nitrile.* Note (*) de MM. **Raymond Calas**, **Émile Frainnet** et **André Bazouin**, présentée par M. Marcel Delépine.

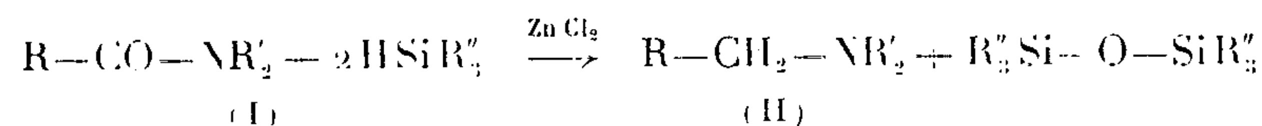
Sous l'influence d'un catalyseur tel que le chlorure de zinc, les trialcoylhydrogénosilanes transforment les amides primaires disubstitués en amines tertiaires et les amides primaires non substituées en nitriles.

A notre connaissance, aucune réaction entre amides et trialcoyhydrogénosilanes n'a été, jusqu'à présent, signalée.

Certains d'entre nous ont montré que, sous l'influence d'un catalyseur tel que le chlorure de zinc, les trialcoylhydrogénosilanes s'additionnent au groupement carbonyle des cétones ([1]), transforment les nitriles soit en amines et iminonitriles siliciés, soit en imines siliciées ([2]), scindent les acétals en éthers oxydes ([3]).

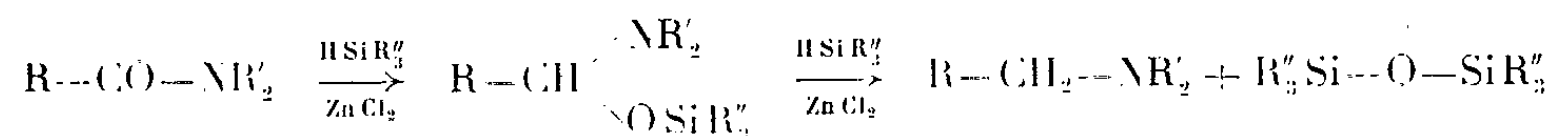
Nous avons constaté que les trialcoylhydrogénosilanes réagissent sur les amides en présence de chlorure de zinc.

Avec les amides primaires N-disubstitués (I) on obtient l'amine correspondante (II), avec des rendements habituellement élevés :



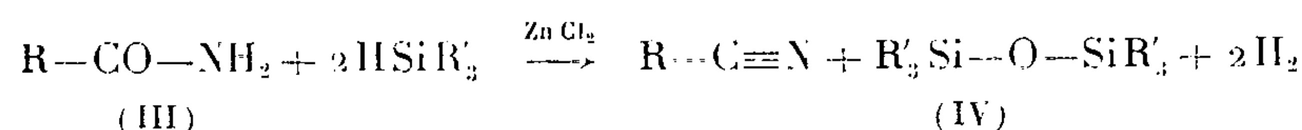
$$\underset{(I)}{R-CO-NR'_2} + 2\,HSiR''_3 \xrightarrow{ZnCl_2} \underset{(II)}{R-CH_2-NR'_2} + R''_3Si-O-SiR''_3$$

Ce que l'on sait du comportement des trialcoylhydrogénosilanes avec les cétones ([1]) et les acétals ([3]) permet de supposer que la réaction débute par une addition de l'hydrogénosilane au groupe carbonyle suivie d'une scission conduisant à l'amine et au siloxane correspondants :



$$R-CO-NR'_2 \xrightarrow[ZnCl_2]{HSiR''_3} R-CH\begin{matrix}\diagup NR'_2 \\ \diagdown OSiR''_3\end{matrix} \xrightarrow[ZnCl_2]{HSiR''_3} R-CH_2-NR'_2 + R''_3Si-O-SiR''_3$$

Avec les amides primaires non substitués (III) on obtient des nitriles (IV) :



$$\underset{(III)}{R-CO-NH_2} + 2\,HSiR'_3 \xrightarrow{ZnCl_2} \underset{(IV)}{R-C\equiv N} + R'_3Si-O-SiR'_3 + 2\,H_2$$

Nous remarquerons que nous avions montré ([2]) comment les nitriles peuvent réagir, dans les mêmes conditions, avec les trialcoylhydrogénosilanes. Toutefois, l'obtention ici de nitriles est rendue possible par le fait que les amides primaires non substitués réagissent avec ces hydrogénosilanes beaucoup plus rapidement que les nitriles formés.

La réaction globale se ramène à une déshydratation de l'amide; il a été vérifié que les produits isolés (nitrile, siloxane, hydrogène) ne pouvaient pas être dus à une déshydratation initiale de l'amide, sous l'influence du

chlorure de zinc, suivie d'une réaction de l'hydrogénosilane sur l'eau ainsi formée. La réaction fait donc intervenir une attaque de l'amide par le trialcoylhydrogénosilane.

Il convient de noter que ce passage de la fonction amide primaire non substitué à la fonction nitrile se fait en général assez rapidement et avec des rendements élevés, ce qui rend cette méthode compétitive avec les méthodes classiques; elle peut se révéler sensiblement supérieure, comme nous l'avons vérifié, par exemple dans le cas de la préparation du nitrile pivalique.

Amides primaires disubstitués. — L'amide, l'hydrogénosilane et le chlorure de zinc furent pris, respectivement, dans les proportions de 0,1-0,2 et 0,007 mole. L'hydrogénosilane utilisé a été généralement le triéthylsilane; le milieu réactionnel était alors chauffé à 140-155° pendant environ trois jours; des spectres infrarouges effectués sur divers échantillons prélevés au cours d'une expérience témoin, réalisée avec le N-diéthylméthanecarbonamide, ont en effet indiqué la nécessité d'une telle durée de chauffe.

La nature des produits de la réaction, amines et siloxanes, a été vérifiée par les constantes, analyses et spectres infrarouges de ces dérivés ainsi que pour les amines par les caractéristiques des chlorhydrates ou picrates correspondants. Les rendements en amines et siloxanes, mentionnés ici, correspondent aux produits purs isolés par distillation.

N-diéthylméthanecarbonamide, $CH_3—CO—N(C_2H_5)_2$, triéthylsilane → 85 % de N-diéthylaminoéthane et 92,6 % d'hexaéthyldisilylmonoxane.

N-diéthyléthanecarbonamide, $CH_3—CH_2—CO—N(C_2H_5)_2$, triéthylsilane → 87 % de N-diéthylaminopropane et 87,7 % d'hexaéthyldisilylmonoxane.

N-diéthylpropanecarbonamide, $CH_3—(CH_2)_2—CO—N(C_2H_5)_2$, triéthylsilane → 70,2 % de N-diéthylaminobutane et 91 % d'hexaéthyldisilylmonoxane.

N-diéthylbenzènecarbonamide, $C_6H_5—CO—N(C_2H_5)_2$, tripropylsilane, 40 h à 180-185° → 80 % de phényl N-diéthylaminométhane et 82 % d'hexapropyldisilylmonoxane.

N-méthyl N-phénylbenzènecarbonamide, $C_6H_5—CO—N(CH_3)—C_6H_5$, triéthylsilane → 61 % de N-méthyl N-benzylaminobenzène et 74,5 % d'hexaéthyldisilylmonoxane.

Amides primaires non substitués. — Dans les exemples suivants, l'hydrogénosilane a toujours été du triéthylsilane. L'amide, le silane et le chlorure de zinc ont été pris dans les proportions, respectivement, de 0,1-0,2 et 0,007 mole. Le mélange était chauffé à 140-150°. L'hydrogène dégagé était recueilli, ce qui permettait de suivre l'évolution de la réaction, beaucoup plus rapide que la précédente, la majeure partie de l'hydrogène étant obtenue, dans la plupart des cas, au bout de 4 à 9 h.

Éthanecarbonamide, $CH_3—CH_2—CONH_2$ → 73 % de cyanoéthane et 92 % d'hexaéthyldisilylmonoxane.

Propanecarbonamide, $CH_3—(CH_2)_2—CO—NH_2$ → 78 % de cyano-1 propane et 95 % de siloxane.

Diméthyl-1.1 éthanecarbonamide (amide pivalique), $(CH_3)_3C—CONH_2$ → 81,5 % de méthyl-2 cyano-2 propane (nitrile pivalique) et 92,5 % de siloxane.

Décène-9-(10) carbonamide (amide undécylénique),



$$CH_2{=}CH—(CH_2)_8—CO—NH_2$$

→ 79 % de cyano-1 décène-9-(10), (nitrile undécylénique) et 93,5 % de siloxane.

Cyclohexanecarbonamide, $C_6H_{11}CONH_2$ → 87,2 % de cyanocyclohexane et 87,4 % de siloxane.

(*) Séance du 12 mars 1962.

(1) R. CALAS, E. FRAINNET et J. BONASTRE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2987.

(2) R. CALAS, E. FRAINNET et A. BAZOUIN, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 420 et résultats non publiés.

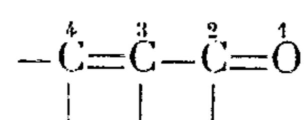
(3) E. FRAINNET, R. CALAS et A. BAZOUIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 1480 et E. FRAINNET et C. ESCLAMADON, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1814.

(*Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition en 1-4 d'halogénures d'alcoylmagnésium α-ramifiés sur des α-énones aromatiques : synthèse d'une série de cétones.* Note (*) de Mme **Yvette Maroni-Barnaud**, M. **Pierre Maroni** et Mlle **Anne-Marie Fualdès**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action des chlorures d'isopropyl- et de tertiobutylmagnésium sur la benzylidèneacétone, la benzylidènepinacoline, la chalcone et la dibenzylidèneacétone, permet d'obtenir, avec de bons rendements les cétones correspondantes dont la plupart n'avaient pas été décrites.

On sait qu'un réactif de Grignard peut se fixer sur une α-énone



soit en 1-2 sur le groupe carbonyle pour donner, après hydrolyse, un alcool tertiaire éthylénique;

soit en 1-4 aux deux extrémités du système conjugué, pour former un énolate halogénomagnésien dont l'hydrolyse conduit à une cétone saturée.

Avec les α-énones aliphatiques, l'addition en 1-2 est souvent prépondérante, la fixation en 1-4 étant cependant favorisée par :

— l'absence de substituant ou, à la rigueur, la présence d'un seul groupe alcoyle sur le carbone 4 ([1]), ([2]);

— l'utilisation d'un réactif de Grignard ramifié en α ou β ([2]), ([3]), ([4]);

— une température réactionnelle relativement élevée ([5]), ([6]).

Avec les α-énones aromatiques, c'est l'addition en 1-4 qui devient la plus importante. Mais la presque totalité des réactions étudiées a été réalisée avec des halogénures d'alcoylmagnésium à chaîne linéaire ([5]) et les condensations qui devraient, *a priori*, donner les meilleurs rendements en cétone, celles des α-énones aromatiques avec des composés organomagnésiens à radical secondaire ou tertiaire, n'ont presque pas été examinées.

Nous avons effectué une série de telles réactions avec les chlorures d'isopropyl- et de tertiobutylmagnésium, en nous adressant aux quatre α-énones suivantes :

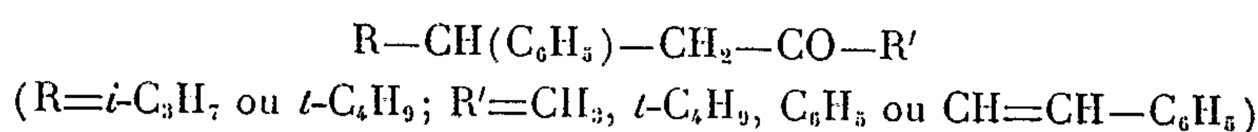
(I) $C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3$,

(II) $C_6H_5-CH=CH-CO-t\text{-}C_4H_9$,

(III) $C_6H_5-CH=CH-CO-C_6H_5$,

(IV) $C_6H_5-CH=CH-CO-CH=CH-C_6H_5$.

Les huit cétones de fixation en 1-4 (V) à (XII), de la forme générale :



$$R-CH(C_6H_5)-CH_2-CO-R'$$

($R=i\text{-}C_3H_7$ ou $t\text{-}C_4H_9$; $R'=CH_3$, $t\text{-}C_4H_9$, C_6H_5 ou $CH=CH-C_6H_5$)

ont été obtenues avec des rendements très satisfaisants. Koelsch [7] avait déjà préparé en 1943 les composés (VI) et (XII) (Rdt 15 et 76 % respectivement). Les six autres, à notre connaissance, sont nouveaux. Les pourcentages en corps pur, égaux ou inférieurs à 50 %, que nous indiquons pour trois d'entre eux, sont dus à des pertes de produit au cours des distillations ou des recristallisations et non pas à une orientation différente de la condensation.

Avec la benzylidèneacétone (I) seulement, nous avons observé une réaction parallèle de fixation en 1-2 donnant naissance à 10 %, au maximum, d'alcool tertiaire éthylénique. La cétone et l'alcool ont été séparés par distillation et nous n'avons pas rencontré les difficultés signalées par Koelsch [7].

Les dinitro-2.4 phénylhydrazones ont été obtenues facilement sauf pour la cétone (VIII) qui n'a pas donné de dérivé, vraisemblablement à cause de l'encombrement dû aux deux groupes tertiobutyle. La cétone (IX), par contre, a fourni deux types de cristaux : des prismes rouges et des aiguilles jaunes, dont les points de fusion sont différents mais les compositions centésimales identiques et qui constituent vraisemblablement des isomères syn et anti.

Une étude spectrophotométrique dans l'ultraviolet nous a permis, par ailleurs, de vérifier le degré de pureté de nos échantillons de cétones et, du point de vue structural, d'observer les modifications du spectre lorsque la fixation d'un radical alcoyle en position 4 sur l'α-énone, rompt la conjugaison entre le groupe phényle et le reste de la molécule.

Les résultats détaillés de cette étude et les techniques de préparation et de purification feront l'objet d'un autre mémoire. Nous ne signalerons ici que les propriétés des composés obtenus ainsi que la position et l'intensité de leurs bandes d'absorption, mesurées dans l'alcool éthylique absolu.

MÉTHYL-5 PHÉNYL-4 HEXANONE-2, $C_{13}H_{18}O$ (V, R = i-C_3H_7, R'=CH_3) : Liquide mobile à odeur faiblement aromatique. $É_{1,5}$ 92°, d_4^{25} 0,955, n_D^{25} 1,5000, Rdt 50 %.

Spectre ultraviolet : λ_{max} = (266,5) [8], 263,5, 257,5, 252, (248) mμ; ε = 233, 299, 373, 364, 320 moles^{-1}.l.cm^{-1}.

Dinitrophénylhydrazone : Aiguilles jaune d'or, F 78-79°.

DIMÉTHYL-5.5 PHÉNYL-4 HEXANONE-2, $C_{14}H_{20}O$ (VI, R = t-C_4H_9, R' = CH_3) : Aiguilles blanches, F 62-63°, Rdt 77 % en produit brut, 33 % en produit pur, composé déjà décrit [7].

Spectre ultraviolet : λ_{max} = (267), 263,5, 257,5, 252, (248); ε = 172, 259, 318, 291, 240.

Dinitrophénylhydrazone : Aiguilles jaune d'or, F 130-131°.

TRIMÉTHYL-2.2.6 PHÉNYL-5 HEPTANONE-3, $C_{16}H_{24}O$ (VII, R = i-C_3H_7, R' = t-C_4H_9) : Aiguilles blanches, F 38-39°, Rdt 60 %.

Spectre ultraviolet : λ_{max} = 266,5, 263, 257,5, 252, (248); ε = 154, 191, 237, 198, 155.

Dinitrophénylhydrazone : Aiguilles orangé, F 107-108°.

TÉTRAMÉTHYL-2.2.6.6 PHÉNYL-5 HEPTANONE-3, $C_{17}H_{26}O$ (VIII, R=t-C_4H_9, R' = t-C_4H_9) : Paillettes blanches très brillantes, F 104°, Rdt 48 %.

Spectre ultraviolet : λ_{max} = (266,5), 263,5, 257,5, 252, (248); ε = 194, 242, 276, 229, 176.

Dinitrophénylhydrazone : n'a pu être obtenue.

MÉTHYL-4 DIPHÉNYL-1.3 PENTANONE-1, $C_{18}H_{20}O$ (IX, R = i-C_3H_7, R' = C_6H_5) : Aiguilles blanches, F 43-45°, Rdt 66 %.

Spectre ultraviolet : λ_{max} = (315-320), (277-278), 242,5; ε = 126, 1500, 18 300.

Dinitrophénylhydrazone : Prismes rouges, F 143-144°; aiguilles jaunes, F 129-130°.

DIMÉTHYL-4.4 DIPHÉNYL-1.3 PENTANONE-1, $C_{19}H_{22}O$ (X, R = t-C_4H_9, R' = C_6H_5) : Aiguilles blanches, F 120-121°, Rdt 67 %.

Spectre ultraviolet : λ_{max} = (315-320), (277-278), 242,5; ε = 91, 1100, 12 300.

Dinitrophénylhydrazone : Paillettes rouge orangé, F 164-165°.

MÉTHYL-6 DIPHÉNYL-1.3 HEPTÈNE-1 ONE-3, $C_{20}H_{22}O$ (XI, R = i-C_3H_7, R' = CH=CH—C_6H_5) : Aiguilles blanches, F 95°, Rdt 70 %.

Spectre ultraviolet : λ_{max} = 288,5; ε = 20 400.

Dinitrophénylhydrazone : Aiguilles orangé, F 150-151°.

DIMÉTHYL-6.6 DIPHÉNYL-1.5 HEPTÈNE-1 ONE-3, $C_{21}H_{24}O$ (XII, R=t-C_4H_9, R'= CH=CH—C_6H_5) : Aiguilles blanches, F 149-150°, Rdt 93 %, composé déjà décrit ([7]).

Spectre ultraviolet : λ_{max} = 289; ε = 20 700.

Dinitrophénylhydrazone : Aiguilles rouge orangé, F 140-141°.

(*) Séance du 12 mars 1962.

([1]) J. COLONGE, *Bull. Soc. Chim.*, 2, (5), 1935, p. 754.

([2]) J. DREUX, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, p. 1309.

([3]) F. C. WHITMORE, D. P. J. GOLDSMITH et N. C. COOK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 53.

([4]) E. ALEXANDER et J. R. CORAOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 2721.

([5]) M. S. KHARASCH et O. REINMUTH, *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*, Prentice-Hall, New-York, 1954, p. 453.

([6]) P. TEULIÈRES, *Thèse Doctorat de Spécialité*, Toulouse, 1962.

([7]) C. F. KOELSCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1640.

([8]) Les valeurs entre parenthèses correspondent à des épaulements.

(*Faculté des Sciences, Chimie organique*, 38, *rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthode d'alcoolyse des aryloxyméthyl-3 hydroxyméthyl-3 oxétannes.* Note (*) de

MM. **Jean Cheymol, Pierre Chabrier**, Mme **Jacqueline Seyden-Penne** et M. **Phan-Chi-Don**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs montrent que $SnCl_4$ catalyse la formation des bis-éthers asymétriques du pentaérythritol à partir des aryloxyméthyl-3 hydroxyméthyl-3 oxétannes et comparent cette catalyse à la catalyse par les protons.

Nous avons signalé récemment [1] que les aryloxyméthyl-3 hydroxyméthyl-3 oxétannes (I) étaient clivés par le méthanol ou l'éthanol en présence de faibles quantités d'acide sulfurique pour conduire aux bis-éthers asymétriques du pentaérythritol (II).



Dans cette Note, nous montrerons :

— que le *n*-propanol et le *n*-butanol peuvent de la même façon conduire aux dérivés (II, R = $n - C_3H_7$ et $n - C_4H_9$);

— que les acides de Lewis tel $SnCl_4$ sont également capables de provoquer ces alcoolyses.

Alcoolyse en présence d'acide sulfurique. Méthode A. — Dans les mêmes conditions que pour les alcools inférieurs, c'est-à-dire en présence de traces d'eau (environ 0,1 %) et d'acide sulfurique concentré (0,5 ml %) on obtient dans le propanol et le butanol au reflux les propyloxyméthyl-2 et butyloxyméthyl-2 aryloxyméthyl-2 propanediols-1.3 (II, R = $n - C_3H_7$ et $n - C_4H_9$).

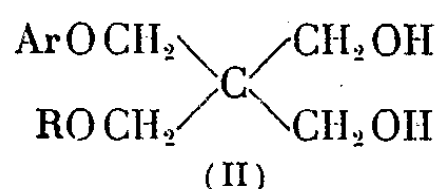
Alcoolyse en présence de $SnCl_4$. *Méthode* B. — Si l'on effectue ces alcoolyses en présence de $SnCl_4$, comme l'ont fait Marple et ses collaborateurs pour les dérivés de l'oxyde d'éthylène [2] on obtient les mêmes diéthers (II). Il faut également opérer en présence de traces d'eau.

Technique : 0,1 mol.-g. d'oxétanne (I) est dissous dans 100 ml d'alcool non deshydraté. On ajoute 1,2 ml de $SnCl_4$ puis porte 24 h au reflux. On traite alors par 20 ml de solution de carbonate de potassium à 10 %, évapore l'alcool, reprend par de l'eau et extrait au benzène l'huile qui se sépare. Après séchage, le solvant est évaporé puis, selon les cas, le produit de la réaction est distillé ou recristallisé. Ces dérivés sont identiques à ceux

obtenus par la méthode A (superposition des spectres infrarouges; point de fusion mélangé pour les solides).

Il est à noter que nous n'avons jamais eu de polymères.

Dans le tableau ci-dessous nous indiquons les résultats obtenus.

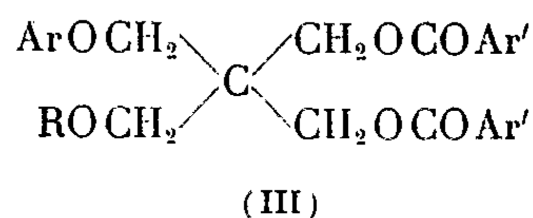


(II)

Ar.	R.	Méthode.	Rdt (%).	Formules brutes.	F ou É. (°C).
C_6H_5	CH_3 (1)	A	67	$C_{12}H_{18}O_4$	144-145/0,05
		B	60		
C_6H_5	C_2H_5 (1)	A	50	$C_{13}H_{20}O_4$	128-130/0,05
		B	60		
C_6H_5	n-C_3H_7	A	60	$C_{14}H_{22}O_4$	160/0,05
C_6H_5	n-C_4H_9	A	55	$C_{15}H_{24}O_4$	138/0,05
$C_6H_4.OCH_3$ (o-)	CH_3	A	60	$C_{13}H_{20}O_5$	142/0,05
$C_6H_4.Cl$ (p-)	CH_3 (1)	A	50	$C_{12}H_{17}ClO_4$	F 50
		B	57		
$C_{10}H_7$-β	CH_3	A	40	$C_{16}H_{20}O_4$	F 60
		B	87		
$C_{10}H_7$-β	C_2H_5	A	40	$C_{17}H_{22}O_4$	F 55

Tous ces propanediols nouveaux ont été transformés en bis para ou bis-dinitro-3.5 benzoates, ce qui exclut la possibilité d'un réarrangement du type néopentylique et la formation d'un alcool tertiaire. Ces faits sont en accord avec les hypothèses de Meerwein [3] qui considère que l'ouverture des oxydes d'éthylène en présence d'acide de Lewis n'implique pas la formation de carbocations.

Le tableau ci-dessous indique les constantes de quelques-uns de ces diesters (III).

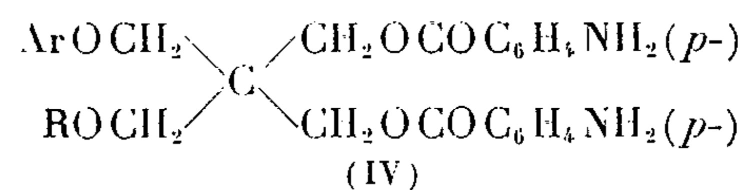


(III)

Ar.	R.	Ar′.	Formules brutes.	F (°C).
C_6H_5	n-C_3H_7	$C_6H_3.(NO_2)_2$-3.5	$C_{28}H_{26}N_4O_{14}$	80
C_6H_5	n-C_4H_9	$C_6H_3.(NO_2)_2$-3.5	$C_{29}H_{28}N_4O_{14}$	73
$C_6H_4.CH_3$ (o-)	CH_3	$C_6H_4.NO_2$ (p-)	$C_{27}H_{26}N_2O_{10}$	128
$C_6H_4.Cl$ (o-)	CH_3	$C_6H_4.NO_2$ (p-)	$C_{26}H_{23}ClN_2O_{10}$	90
$C_6H_4.Cl$ (p-)	C_2H_5	$C_6H_3.(NO_2)_2$-3.5	$C_{27}H_{23}ClN_4O_{14}$	105-106
$C_6H_4.OCH_3$ (o-)	CH_3	$C_6H_4.NO_2$ (p-)	$C_{27}H_{26}N_2O_{11}$	98
$C_{10}H_7$-β	CH_3	$C_6H_4.NO_2$ (p-)	$C_{30}H_{26}N_2O_{10}$	88

Quelques p-nitrobenzoates (III) ont été réduits sous pression d'hydrogène en solution dans l'acide acétique à température ordinaire et en présence de noir de platine : il se forme le bis-p-aminobenzoate correspondant (IV) dont les fonctions amines primaires sont aisément diazotées

par NO_2Na en milieu sulfurique. Le diazoïque est copulé avec le β-naphtol. en solution ammoniacale et l'on obtient un azoïque rouge qui précipite.



(*) Séance du 19 mars 1962.

([1]) J. SEYDEN-PENNE et PHAN-CHI-DON, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 2077.

([2]) K. E. MARPLE, E. C. SHOKAL et T. W. EVANS, U. S. P. n° 2.327.053, 1945; n° 2.380.185, 1945; n° 2.428.235, 1947.

([4]) H. MEERWEIN, *Angew. Chem.*, 67, 1955, p. 374.

(*Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une synthèse du diméthyl-9.10 phénanthrène et du triméthyl-1.9.10 phénanthrène.* Note (*) de MM. **Nguyen P. Buu-Hoï** et **Germain Saint-Ruf**, présentée par M. Marcel Delépine.

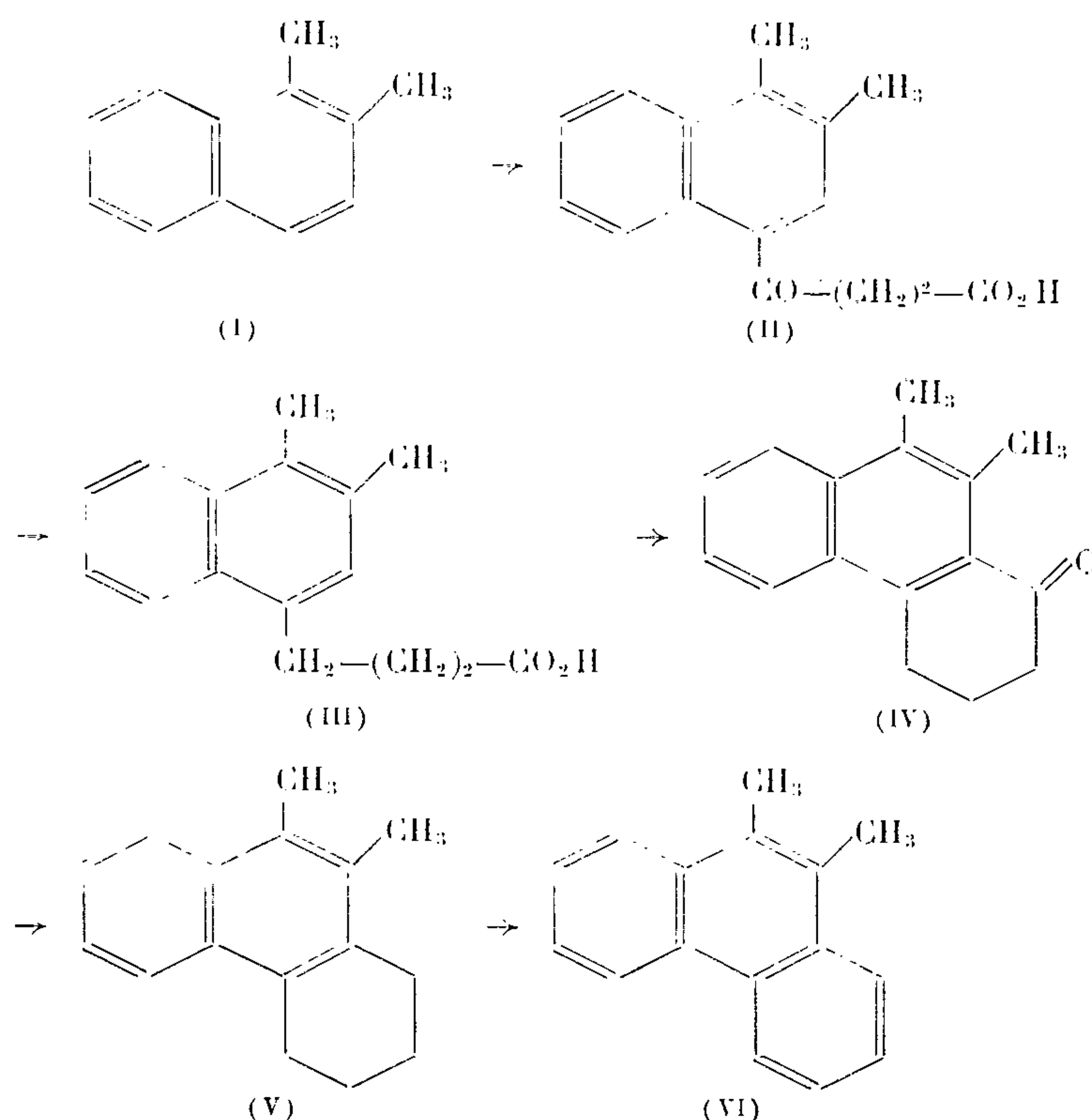
On décrit la synthèse, à partir du diméthyl-1.2 naphtalène, d'un hydrocarbure phénanthrénique déjà connu, le diméthyl-9.10 phénanthrène, et d'un hydrocarbure phénanthrénique nouveau, le triméthyl-1.9.10 phénanthrène.

Les dérivés polyméthylés du phénanthrène sont intéressants à plusieurs titres : certains d'entre eux semblent être présents dans le goudron de houille et les pétroles bruts, d'autres prennent naissance dans la pyrolyse et la déshydrogénation de plusieurs substances naturelles et d'autres encore, tels le triméthyl-1.2.4 et le tétraméthyl-1.2.3.4 phénanthrène, sont cancérogènes ([1]).

Toutefois, le nombre de ces hydrocarbures déjà synthétisés est encore restreint; aussi, dans le cadre de nos recherches sur les homologues cancérogènes des hydrocarbures aromatiques, nous nous sommes attachés à la préparation de plusieurs homologues di- et triméthylés du phénanthrène. Dans la présente Note, nous décrirons une nouvelle synthèse du diméthyl-9.10 phénanthrène (VI) (déjà connu) et du triméthyl-1.9.10 phénanthrène (VIII), hydrocarbure non encore signalé jusqu'à présent.

Pour ces deux synthèses, nous avons utilisé, comme matière première, le diméthyl-1.2 naphtalène (I). La réaction de cet hydrocarbure (52 g) sur l'anhydride succinique (37 g) au sein du chlorure de méthylène (400 cm^3) et en présence de chlorure d'aluminium (60 g) à 0° (laisser ensuite 18 h à la température ordinaire) nous a fourni, avec d'excellents rendements, l'*acide β-(diméthyl-1.2 naphtoyl-4) propionique* (II) (83 g), cristallisant de l'éthanol aqueux ou du benzène en prismes incolores, F 147-148° ($C_{16}H_{16}O_3$, calculé %, C 75,4; H 6,3; trouvé %, C 75,1; H 6,3); cet acide (81 g), réduit avec l'hydrate d'hydrazine (48 g) et la potasse (72 g) au sein du diéthylèneglycol (300 cm^3) selon la méthode de Wolff-Kishner, conduit à l'*acide γ-(diméthyl-1.2 naphtyl-4) butyrique* (III), $É_{27}$ 267°, cristallisant du cyclohexane ou de l'acide acétique aqueux en fines aiguilles incolores, F 141° (Rdt 73 %) ($C_{16}H_{18}O_2$, calculé %, C 79,3; H 7,4; trouvé %, C 79,3; H 7,2). La cyclisation du chlorure de cet acide (préparé à partir de 36 g d'acide et de 36 g de chlorure de thionyle au sein de l'éther et en présence de traces de pyridine) s'effectue en milieu chlorure de méthylène avec du chlorure d'aluminium (25 g) à température ordinaire (12 h), et fournit, avec un rendement de 60 %, la *céto-1 diméthyl-9.10 tétrahydro-1.2.3.4 phénanthrène* (IV), cristallisant de l'hexane en fines aiguilles incolores, F 111°, $É_{14}$ 237-238° ($C_{16}H_{16}O$, calculé %, C 85,7; H 7,1; trouvé %, C 85,5; H 7,2); cette cétone donne une coloration orangée avec SO_4H_2, sa *semicarbazone* cristallise de l'éthanol en aiguilles inco-

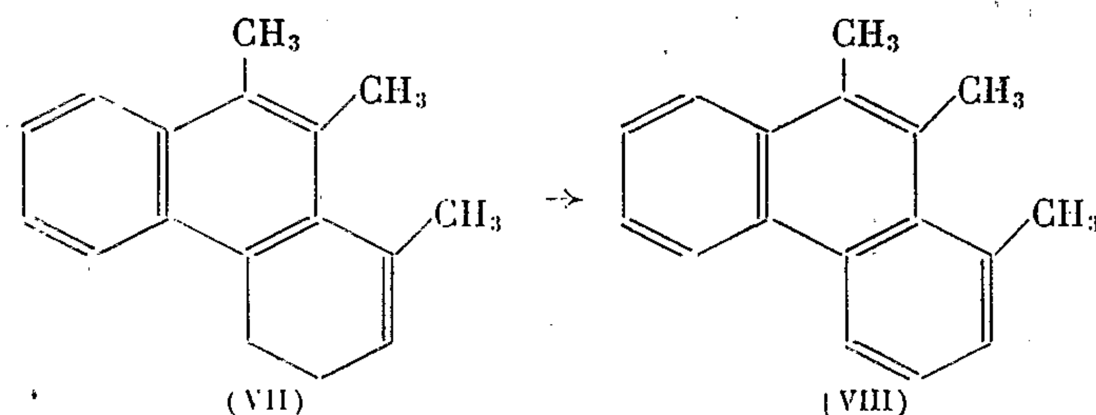
lores, F 223° ($C_{17}H_{19}ON_3$, calculé %, N 14,9; trouvé %, N 14,8), et son *oxime* forme des prismes incolores (de l'éthanol), F 245° ($C_{16}H_{17}ON$, calculé %, N 5,8; trouvé %, N 5,7). Le *diméthyl*-9.10 *tétrahydro*-1.2.3.4 *phénanthrène* (V), obtenu en réduisant cette cétone (3 g) par l'hydrate d'hydrazine (2 g) et la potasse (2,5 g) dans le diéthylèneglycol (30 cm³), cristallise de l'éthanol aqueux en longues aiguilles incolores (2,5 g), F 79°, $É_{11}$ 204-205°, n_D^{21} 1,6275 (liquide surfondu) ($C_{16}H_{18}$, calculé %, C 91,4; H 8,6; trouvé %, C 91,2; H 8,7); son *picrate* cristallise de l'éthanol en aiguilles soyeuses, orangées, F 79° ($C_{22}H_{21}O_7N_3$, calculé %, N 9,6; trouvé %, N 9,6). La déshydrogénation, effectuée par chauffage en présence de charbon palladié à 5 % puis, distillation en présence de ce même réactif, fournit le *diméthyl*-9.10 *phénanthrène* (VI), cristallisant de l'éthanol en aiguilles soyeuses, incolores, F 139° [littérature (²) : F 139°], $É_{12}$ 224-225°.



Cet hydrocarbure avait été préparé par une méthode beaucoup plus ardue, comportant des transpositions pinacolique et rétropinacolique (²).

L'action de l'iodure de méthylmagnésium sur la cétone (IV), suivie de la déshydratation du carbinol tertiaire formé ainsi (chauffage avec l'acide formique), conduit au *triméthyl*-1.9.10 *dihydro*-3.4 *phénanthrène* (VII), qui est une huile incolore, $É_{13}$ 225°, $n_D^{22,2}$ 1,6455 ($C_{17}H_{18}$, calculé %, C 91,8; H 8,2; trouvé %, C 91,5; H 8,3), dont le *picrate* cristallise de l'éthanol en paillettes orangées, F 97°. Cet hydrocarbure, distillé sur charbon palladié, fournit aisément le *triméthyl*-1.9.10 *phénanthrène* (VIII),

$É_{13}$ 230-232°, cristallisant du méthanol en aiguilles soyeuses, incolores, F 67-68° ($C_{17}H_{16}$, calculé %, C 92,7; H 7,3; trouvé %, C 92,5; H 7,2);



le *picrate* de cet hydrocarbure cristallise de l'éthanol en belles aiguilles rouge cinabre, F 158°, et le *styphnate* cristallise du même solvant en aiguilles couleur brique, F 149°.

Il est enfin à noter que les synthèses précédentes montrent qu'en dépit des phénomènes d'empêchement stérique, la cyclisation de l'acide (III) s'est bien effectuée en position 3 sur le noyau du diméthyl-1.2 naphtalène, alors qu'on aurait pu craindre qu'elle ne se fasse en position 5 pour donner une diméthylphénalanone.

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) A. Butenandt et H. Dannenberg, *Arch. Geschwulstforsch.*, 6, 1953, p. 1; C. L. Hewett et R. H. Martin, *J. Chem. Soc.*, 1940, p. 1396.

(2) Th. Zincke et W. Tropp, *Ann. Chem.*, 362, 1908, p. 242.

[*Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S. à Gif-sur-Yvette, (S.-et-O.).*]

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'oxydation ménagée du trichloro-2.4.6 phénol.* Note de MM. **Mir Hedayatullah** et **Léon Denivelle**, présentée par M. Marcel Delépine.

Étude de l'action sur le trichloro-2.4.6 phénol de divers agents oxydants et détermination de la structure des produits formés.

Si l'oxydation des phénols substitués par des groupes électropositifs, et spécialement par des groupes encombrants, a fait l'objet de nombreux travaux, par contre l'oxydation des phénols substitués par des groupes électronégatifs a été moins étudiée. Elle conduit, entre autres, avec les phénols polyhalogénés porteurs d'un atome d'halogène en position para, à des paraquinones; c'est le cas pour la formation de dichloro-2.6 paraquinone à partir de trichloro-2.4.6 phénol et du chloranile à partir du pentachlorophénol.

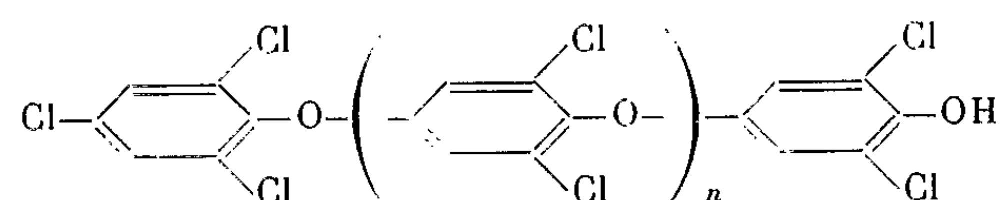
L'un de nous et R. Fort [1], ayant réussi, avec le pentachlorophénol, à identifier une cyclohexadiènone complexe résultant de l'accolement de deux restes aroxyles C_6Cl_5O— et qui constitue un terme intermédiaire dans l'oxydation en tétrachloroparaquinone, il a paru intéressant d'examiner si, dans le cas du trichloro-2.4.6 phénol, trisubstitué aussi en positions 2, 4,6 mais possédant des atomes d'hydrogène en positions 3 et 5, il est possible d'isoler intermédiairement une cyclohexadiénone du même type.

Les premiers travaux [2] sur l'oxydation du trichloro-2.4.6 phénol signalent sa sensibilité; l'acide nitreux et l'acide nitrique conduisent à des produits de destruction de la molécule et à de faibles quantités de dichloro-2.6 parabenzoquinone. Par la suite, Kehrmann et Tiesler [3] et Ling [4] puis Hunter et Morse [5] ont décrit des conditions opératoires qui ménagent le cycle. Ces derniers auteurs, en utilisant comme agent oxydant le bioxyde de plomb en suspension dans le benzène, à température ordinaire, en présence de sulfate de sodium anhydre, ont obtenu un mélange renfermant de la dichloro-2.6 parabenzoquinone et de deux composés qu'ils considèrent comme étant, l'un la chloro-2 (trichloro-2'.4'.6' phénoxy)-6 parabenzoquinone, l'autre la di-(trichloro-2'.4'.6' phénoxy)-2.6 parabenzoquinone; le mélange renferme en outre un produit amorphe dont il n'ont pas établi la structure.

Ayant repris ces travaux et ayant obtenu les mêmes résultats qualitatifs dans des conditions opératoires identiques, nous avons tout d'abord confirmé par une détermination spectrophotométrique dans l'infrarouge l'identité des deux phénoxyquinones et précisé la structure du produit amorphe. Les spectres de ces quinones présentent comme celui de la

dichloro-2.6 parabenzoquinone, les vibrations caractéristiques du groupe C=O à 5,9 μ et des doubles liaisons C=C à 6,25 μ, dans les systèmes cyclohexadiénoniques; ils présentent en outre à 8,05 μ la bande correspondant au pont éther.

Quant au produit amorphe et incolore, nous avons constaté qu'en employant une quantité de bioxyde de plomb en léger excès par rapport à celle qui est nécessaire pour éliminer un atome d'hydrogène par molécule de trichlorophénol et créer des restes aroxyles, il s'en forme, à température ordinaire et en faisant varier les temps de contact de 2 à 15 h, des proportions variables. Ce produit, après purification par dissolution dans le chloroforme et reprécipitation par l'alcool éthylique fond vers 210°. Sa masse moléculaire moyenne déterminée par cryoscopie dans le benzène et dans le camphre (832) est en bon accord avec celle qu'on calcule en se basant sur les titrages alcalimétriques (840). Il s'agit d'un polyéther aromatique résultant de l'enchaînement de groupes oxyde de dichloro-2.6 phénylène ($C_6H_2OCl_2$) avec comme chaînons terminaux, respectivement, les restes trichloro-2.4.6 phénoxy et hydroxy-4 dichloro-3.5 phényle :



Le spectre d'absorption dans l'infrarouge présente, en effet, les vibrations du noyau benzénique, celle du pont éther et celle du groupe —OH terminal à 2,89 μ.

Nous avons poursuivi les essais d'oxydation par le bioxyde de plomb en ralentissant le processus par abaissement progressif de la température de réaction; dans ces conditions, on observe successivement la disparition du produit amorphe, puis celle des phénoxyquinones et enfin celle de la dichloro-2.6 paraquinone; c'est ainsi qu'on retrouve le trichlorophénol inaltéré après 15 h de contact avec le bioxyde de plomb à —5°C.

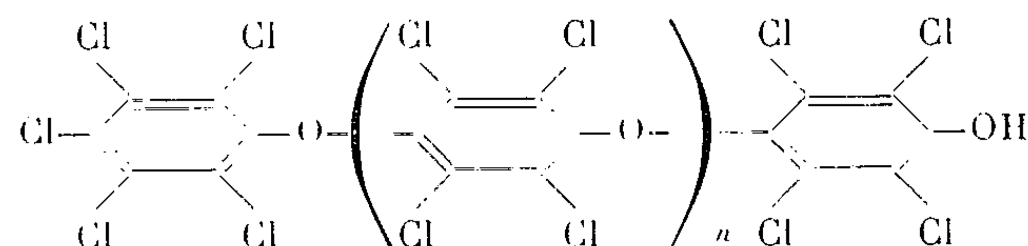
L'oxydation en milieu inerte, à température ordinaire par l'oxyde d'argent anhydre conduit, à l'exclusion de tout composé quinonique, à un produit amorphe qui est un polyéther de même constitution que celui obtenu au moyen du bioxyde de plomb. Toutefois sa masse moléculaire moyenne est plus élevée, elle atteint 1300.

Il en est encore de même pour le produit amorphe formé par l'action d'iode sur le trichlorophénate de sodium anhydre ([6]).

La masse moléculaire moyenne de ce produit atteint 7750 (*n* voisin de 46) et nous avons pu par fractionnement, en séparer plusieurs groupes de polymères homologues dont les poids moléculaires moyens vont de 7 600 à 8 250; ces polymères peuvent être filés à l'état fondu.

Par action de chlore, en présence de fer, sur les solutions de ces polyéthers dans le perchloréthylène, nous avons obtenu des composés appartenant à la même série de polymères homologues que ceux qui résultent de l'action

de l'iode sur le pentachlorophénate de sodium anhydre, il s'agit de polyoxydes de tétrachlorophénylène :



L'action de l'acide nitrique fumant employé en grand excès sur le polyoxyde de dichlorophénylène en solution dans le chloroforme et à température ordinaire, permet d'introduire un groupe nitro par motif élémentaire; ce dérivé nitré fond à 240°.

(1) L. DENIVELLE et R. FORT, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2766; R. REED, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 219.

(2) FAUST, *Ann. Chem.*, 149, 1869, p. 153; WESELSKY, *Ber.*, 3, 1870, p. 646; LÉVY, *Ber.*, 16, 1883, p. 1444.

(3) KEHRMANN et TIESLER, *J. Prakt. Chem.*, (2), 40, 1889, p. 481.

(4) LING, *J. Chem. Soc.*, 61, 1892, p. 559.

(5) HUNTER et MORSE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 1615.

(6) HUNTER et SEYFRIED, *J. Amer. Chem. Soc.*, 43, 1921, p. 151.

(Laboratoire de Chimie tinctoriale, Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur la constitution d'un corps formé dans l'autoxydation de la phényl-2 indanedione-1.3.* Note (*) deMM. **Jean Rigaudy** et **Philippe Aubrun**, présentée par M. Charles Dufraisse.

D'après les données physicochimiques et les réactions de dégradation, la formule cherchée est celle de l'*o*-phénylène-bis-indanedione, monophénylée en 2 sur l'un des groupes indaniques. A cette occasion, on décrit, entre autres corps, quatre acides, dont l'un est tétracétonique, ainsi que deux corps neutres, l'un étant une dilactone et l'autre un spirodérivé de l'anthrone.

A l'occasion d'une brève communication orale ([1]), nous avons récemment signalé que l'autoxydation de la phényl-2 indanedione-1.3, I, en solution dans la pyridine et en présence de quantités catalytiques de Cu_2Br_2, conduisait à un composé nouveau, à côté du bis-(phényl-2 indanedione-1.3 yle-2), II, déjà connu ([2]), ([3]), F_{inst} 240-242°. Ce composé, III, incolore, F_{inst} 334-335°, qui n'était isolé qu'en faible quantité dans l'autoxydation, pouvait également être obtenu, à partir de II, par une transformation intégrale s'effectuant par simple chauffage à la fusion. Le présent exposé a pour objet d'apporter des justifications expérimentales à la formule III *a* que nous avons finalement adoptée pour le composé.

Les données analytiques et la détermination de la masse moléculaire selon Rast permettent d'attribuer au composé III la formule $C_{30}H_{18}O_4$ (M, calculée 442; trouvée 378) qui en fait un isomère de II.

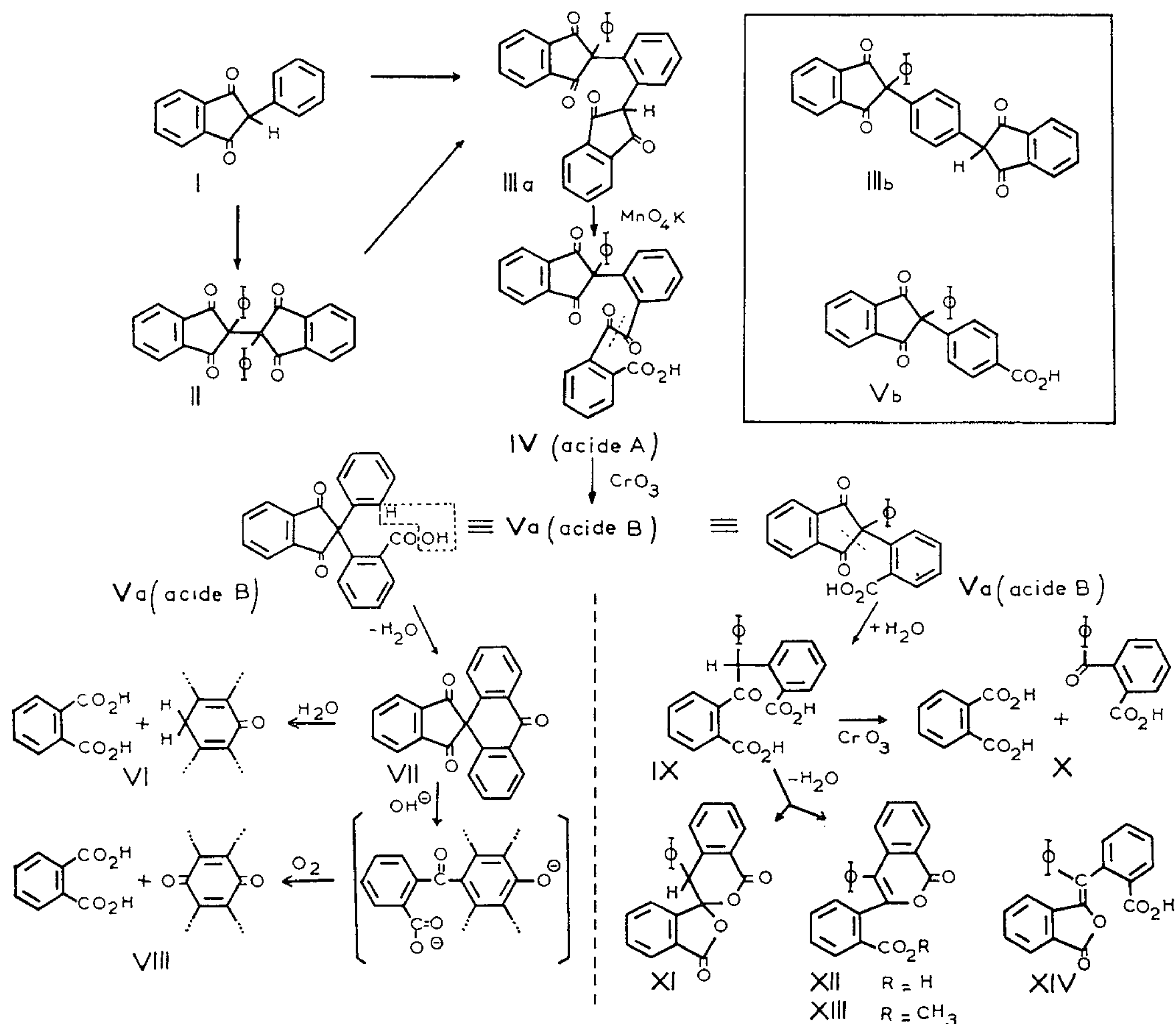
Son mode de formation, l'absence d'absorption dans la partie visible du spectre et l'étroite analogie de l'absorption infrarouge dans la région du carbonyle qu'il présente avec I et II, jointes à l'obtention (par l'anhydride acétique en présence d'acétate de potassium) d'un dérivé monoacétylé, $C_{32}H_{20}O_5$, F_{inst} 228-229°, nous avaient conduits ([1]) à limiter à deux, III *a* et III *b*, le nombre des structures possibles pour le composé III.

Les formules III *a* et III *b* peuvent être considérées comme résultant de la substitution d'un noyau benzénique en des points différents par deux restes indanedionyle dont l'un seulement est substitué par un phényle. Le principe de la dégradation envisagée a consisté à couper le reste qui devait être le plus oxydable, l'indanedionyle non substitué, pour le remplacer finalement par une fonction acide.

Cette dégradation a été réalisée en deux temps. Tout d'abord, l'oxydation du composé III par $KMnO_4$ en pyridine aboutissait à un monoacide (acide A), $C_{30}H_{18}O_6$, F_{inst} 288-290°, (ester méthylique, $C_{31}H_{20}O_6$, F_{inst} 229-230°). Une oxydation par CrO_3 dans l'acide acétique coupait ensuite ce dernier en acide phtalique et en un second monoacide (acide B), F_{inst} 298-299°, pour lequel l'analyse et la détermination de la masse moléculaire (calculé 342; trouvé 358) s'accordaient avec la formule $C_{22}H_{14}O_4$ d'un acide diphénylindanedione carboxylique (ester méthylique, $C_{23}H_{16}O_4$, F_{inst} 198-199°).

Nous apportons, par deux voies différentes, la preuve que l'acide B est l'acide ortho-(phényl-2 indanedione-1.3 yl-2) benzoïque, V *a*, et non son isomère para, V *b*.

1° Par action de l'acide polyphosphorique à chaud, l'acide B se trouve cyclisé en un composé neutre, jaune, $C_{22}H_{12}O_3$, F_{inst} 235-236°, qui doit être le spirodérivé VII, car il est hydrolysé par H_2SO_4 concentré et chaud en acide phtalique (Rdt 34 %) et anthrone (Rdt 63 %) [schéma VI]. De plus, ce même dérivé VII se dissout à froid dans KOH méthylique en donnant une liqueur rouge qui se décolore par autoxydation avec formation d'acide phtalique (Rdt 77 %) et d'anthraquinone (Rdt 72 %) [schéma VIII]. Cette dernière dégradation peut s'interpréter en remarquant que le spirodérivé VII, en sa qualité de corps dicétonique β à cycle tendu, doit subir aisément en milieu alcalin une coupure hydrolytique; celle-ci conduit à un sel d'anthranol substitué en méso par le reste phtaloyle, dont on peut prévoir la coupure facile par autoxydation dans ces conditions (4).



2° Par action de la soude tiède, l'acide B subit, lui aussi, une coupure hydrolytique de même nature et donne un diacide, IX, $C_{22}H_{16}O_5$, F_{inst} 200-202°, dont la structure se trouve établie par l'oxydation chro-

mique qui le scinde en acide phtalique (Rdt 45 %) et acide *o*.benzoylbenzoïque (Rdt 49 %) [schéma X].

Ce même diacide IX se déshydrate très facilement dans diverses conditions (chaleur, anhydride acétique en pyridine, HCl aqueux concentré), et est ainsi transformé en un mélange de deux produits nouveaux, isomères du monoacide V *a* (acide B), de formule $C_{22}H_{14}O_4$, l'un neutre, F_{inst} 203-205°, l'autre acide, F_{inst} 231-233°. Le spectre infrarouge du composé neutre (en suspension dans l'huile de vaseline) présente, dans la région du carbonyle, une bande vers 1735 cm^{-1} qu'on peut, à la suite d'un certain nombre d'auteurs ([5]), attribuer à un cycle δ-lactonique et une autre, vers 1795 cm^{-1}, caractéristique d'un cycle γ-lactonique; le produit neutre doit être par suite la dilactone XI. Pour le composé acide, on pouvait hésiter entre deux strucrures monolactoniques : l'une du type diphénylisocoumarine, XII, et l'autre du type benzhydrylidènephtalide, XIV. La première, XII, nous semble préférable car le spectre infrarouge du composé acide ne montre plus dans la région du carbonyle, à côté de la bande du carboxyle (1680 cm^{-1}) que la bande δ-lactonique vers 1730 cm^{-1}, que l'on retrouve également pour la diphényl-3.4 isocoumarine; de plus, le spectre ultraviolet du composé acide est tout à fait analogue à celui de la diphénylisocoumarine.

Il est à noter que l'action du méthanol chlorhydrique sur le diacide IX, sur la dilactone XI, ou sur la lactone acide XII aboutit à un même dérivé. Ce corps est très probablement l'ester méthylique, XIII, $C_{23}H_{16}O_4$, F_{inst} 168-169°, de la lactone à fonction acide, XII, car son spectre ultraviolet est superposable à celui de cette dernière.

L'ensemble de ces résultats confirme la structure III *a* proposée pour le composé III, isomère de II. On peut alors envisager pour le monoacide A la structure IV.

(*) Séance du 19 mars 1962.

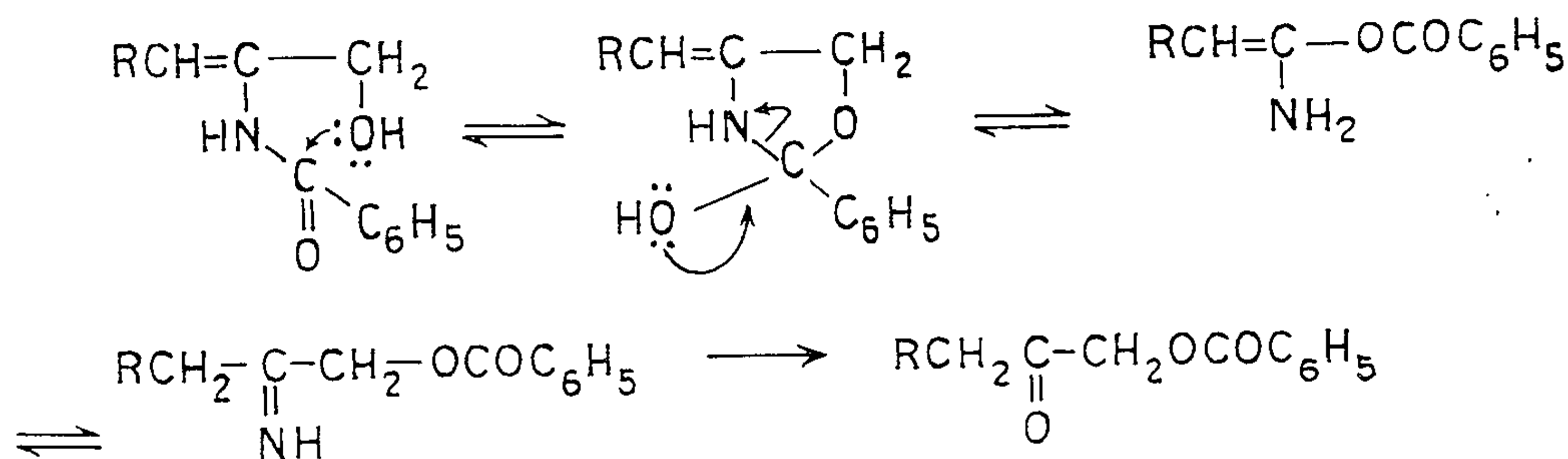
([1]) J. RIGAUDY et PH. AUBRUN, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 10.
([2]) F. NATHANSON, *Ber.*, 26, 1893, p. 2576.
([3]) D. RADULESCU et F. BARBULESCU, *Bull. Soc. Chim. România*, 20, 1938, p. 29.
([4]) CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. RIGAUDY, *Bull. Soc. Chim.*, [5], 15, 1948, p. 804.
([5]) L. J. BELLAMY, *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, Methuen and Co. London, 2e éd., 1960, p. 185.

(*Laboratoire de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles, 10, rue Vauquelin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *A propos de certaines réactions des alcools benzoylamino-2 allyliques.* Note (*) de M. **Évan Baltazzi**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

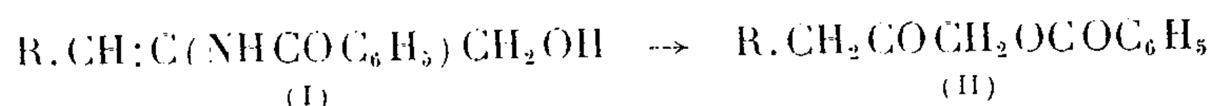
Réduction catalytique des alcools benzoylamino-2 allyliques. N → O transbenzoylation sous l'influence d'acides forts. Remarques sur la réduction totale des ylidène-4 oxazolones-5.

Les alcools benzoylamino-2 allyliques substitués (I) sont obtenus par réduction à basse température des oxazolones par le $LiAlH_4$ dans le tétrahydrofurane (1). Il serait difficile de concevoir un autre mode de synthèse pour cette classe de composés.



Ces alcools donnent des dérivés sur l'hydroxyle avec facilité et plusieurs *p*-nitrobenzoates ont été déjà préparés. La double liaison réagit avec le brome et peut être hydrogénée catalytiquement. Ainsi, l'alcool benzoylamino-2 cinnamique hydrogéné dans l'alcool avec du nickel de Raney à température et pression ambiantes, conduit au benzoylamino-2 phényl-3 propanol-1 avec un rendement quantitatif (F 157°; acétone-éther de pétrole É 80-100°). De façon similaire l'alcool benzoylamino-2 (méthoxy-3′ benzyloxy-4′) cinnamique donna le benzoylamino-2 (méthoxy-3′ hydroxy-4′ phényl)-3 propanol-1 avec débenzylation réductive simultanée (F 150°; acétone-éther de pétrole). Dérivé diacétylé (F 148°; éthanol).

L'hydrolyse acide de ces alcools devrait en principe fournir les alcools cétoniques $Ar.CH_2.CO.CH_2OH$ et dans certains cas les dinitro-2.4 phénylhydrazones correspondantes ont pu être isolées (2). Cependant, sous l'influence de l'acide chlorhydrique dilué (20 %) à 60-70°, pendant 20 mn on observe la formation de benzoates des cétols (II). Ces substances réduisent la solution de Fehling et donnent de l'acide benzoïque par hydrolyse alcaline. Cette transbenzoylation est observée dans la série aliphatique aussi bien que dans la série aromatique :



Ainsi, les esters correspondants ont été obtenus à partir des alcools suivants : benzoylamino-2 cinnamique (Rdt 76 %; F. 70°; méthanol), benzoylamino-2 méthyl-4′ cinnamique (Rdt 78 %; F 89°; méthanol) et la semicarbazone correspondante (F 162°; eau-éthanol) benzoylamino-2 benzyloxy-2′ cinnamique (Rdt 95 %; F 68°,5; eau-méthanol) benzoylamino-2 méthyl-3 butène-2 ol-1 [Rdt 51 %; $É_{0,05}$ 95-100° (bain); n_D^{19} 1,5141] et le dérivé dinitro-3.5 benzoylé correspondant (F 142°,5; éthanol).

Il est probable que la migration N $\rightarrow$ O du résidu acylé a lieu par l'intermédiaire d'un hétérocycle de transition. La migration inverse ne peut se produire du fait de l'hydrolyse de l'imine résultante qui donne naissance à un carbonyle. Nous proposons le mécanisme suivant :

Notons que des essais de réduction totale d'arylidène et alcoylidène oxazolones par le $LiAlH_4$, d'abord à basse température, puis à l'ébullition, sans isoler l'alcool benzoylamino cinnamique intermédiaire, n'ont pas donné de produits basiques. Cependant, l'ester éthylique de la N-benzoyl DL-valine est réduit facilement par le même réactif sous azote au reflux, pour donner le benzylamino-2 méthyl-3 butanol-1 [Rdt 95 %; $É_{0,2}$ 130-135° (bain); n_D^{20} 1,5186]. Chlorhydrate (F 153°; éthanol-éther) N-*p*-nitrobenzoate (F 141°; éthanol).

La réduction du benzoylamino-2 diméthyl-3.3 acrylate de méthyle, obtenu par alcolyse de la phényl-2 isopropylidène-4 oxazolone-5 par le $LiAlH_4$ dans le tétrahydrofurane à 25°, donna le benzoylamino-2 méthyl-3 butène-2 ol-1 (Rdt 64 %; F 114°; benzène) *p*-nitrobenzoate (F 186°; méthanol).

Les spectres infrarouges et les analyses des substances étudiées confirment leur structure.

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) E. Baltazzi et R. Robinson, *Chem. and Ind.*, 1953, p. 541.

(2) G. R. Porter, H. N. Rydon et J. A. Schafield, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2686.

(Dyson Perrins Laboratory, Oxford, Angleterre et Armour Research Foundation, Chicago 16, Illinois, U. S. A.)

MINÉRALOGIE. — *L'halloysite bleue du mont Vuache (Savoie).* Note (*) de M. **Jean-Pierre Vernet**, présentée par M. Jean Wyart.

Le plateau suisse est limité à l'Ouest par une virgation du Jura. Celle-ci a été séparée du reste de la chaîne par l'érosion du Rhône qui y a taillé le défilé du Fort de l'Écluse. Ce prolongement Sud du Jura porte le nom de mont Vuache; son flanc Est est constitué par les calcaires massifs de l'Urgonien. Ces bancs sont très redressés et contre eux s'appuient en discordance les grès et les argiles de la molasse chattienne du plateau genevois. Entre ces deux formations il devrait y avoir les sédiments du Sidérolithique, mais ceux-ci ont généralement été remaniés par les eaux de ruissellement avant le dépôt de la molasse. Ils ne se trouvent plus que dans des dépressions, des fissures ou des karsts. L'halloysite bleue du Vuache provient d'un de ces karsts remplis par les sables sidérolithiques. Ce karst se trouve sur le bord de la route qui conduit du village de Chevrier au défilé du Fort de l'Écluse, à mi-chemin, côté montagne.

Le remplissage de ce karst est donc constitué par un sable sidérolithique accompagné d'une fraction argileuse kaolinique peu importante. Il semble qu'à l'origine le minéral argileux était une kaolinite et que celle-ci a été altérée par la percolation des eaux en minéral des argiles réfractaires. La circulation des eaux a aussi blanchi le sable de quartz en entraînant l'essentiel de la fraction argileuse et des oxydes de fer. Il s'est alors formé une série d'auréoles concentriques dont les plus importantes sont, en allant du centre à la périphérie : une auréole de bayérite et d'hématite, une auréole de goethite, et, au contact du calcaire urgonien, une zone de gibbsite et d'halloysite. La partie inférieure de cette dernière est constituée essentiellement par une halloysite translucide d'un bleu ciel très clair et opalin. Cette coloration particulière avait frappé un étudiant de l'Université de Genève, M. J. Martini, qui nous a signalé ce gisement en 1960 déjà.

L'auréole de gibbsite et d'halloysite est quasi exempte de grains de quartz et nous pensons que ces minéraux sont indubitablement secondaires. L'intense circulation des eaux dans cette masse poreuse qu'est le sable sidérolithique a entraîné les ions provenant de l'altération des minéraux argileux mélangés aux sables. Ces solutions ont déposé leur fer et une partie de leur alumine en deux étapes, et le reliquat a traversé l'auréole de goethite qui a servi de filtre semi-perméable : perméable aux solutions ioniques et imperméable aux grains de quartz. Au voisinage de la paroi de calcaire urgonien, la circulation des eaux est canalisée et de ce fait plus intense; il en résulte que le pH est plus acide et que les conditions de cristallisation de l'halloysite sont atteintes.

La néoformation de l'halloysite et de la gibbsite de ce gisement est donc clairement mise en évidence.

L'étude au diffractomètre à rayons X nous donne tous les pics de l'halloysite et la comparaison de nos diffractogrammes avec les valeurs données par la fiche A. S. T. M. n° 9-451 est très bonne. Le pic dont l'intensité est la plus grande est celui de 10,1 Å, pic caractéristique de l'halloysite 4 H_2O. Aucun pic n'apparaît vers 7 Å, ce qui exclut la présence de métahalloysite. Il faut préciser que cette poche est constamment humide et que les échantillons récoltés ont été maintenus soigneusement dans une atmosphère de 100 % d'humidité relative.

L'examen au microscope électronique a montré la présence de formes en rosace à côté des tubes classiques de l'halloysite. Ces rosaces peuvent faire supposer la présence de silice amorphe ou d'allophane. L'analyse chimique a permis d'écarter la première attribution.

Il a été fait trois analyses chimiques de cette halloysite bleue, soit deux au Laboratoire de Chimie minérale de l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse, sous la direction de M. R. Wey, et une par Mme G. Krummenacher au Laboratoire de Minéralogie de l'Université de Genève.

	Mulhouse I.	Mulhouse II.	Genève.	Moyenne.
Al_2O_3	31,4	30,9	32,3	31,53 ± 0,25
SiO_2	38	37,5	37,7	37,73 ± 0,25
Na_2O	–	–	0,08	0,08
K_2O	–	–	0,06	0,06
H_2O^-	16,6	16,7	–	16,65 ± 0,05
H_2O^+	16	15,8	–	15,9 ± 0,10
TOTAL...	102	100,9	–	101,95 ± 0,65

H_2O^-, eau adsorbée et de cristallisation; H_2O^+, eau de constitution.

Dans les trois cas, l'échantillon en poudre a été séché à l'air pendant 24 h.

Rapport SiO_2/Al_2O_3 : Le rapport théorique pour tous les minéraux du groupe des kaolins est de 1,1783. Pour l'halloysite bleue du Vuache, le rapport moyen est de 1,196 et les rapports extrêmes des trois analyses sont de 1,161 et de 1,229. Il y a donc plutôt un léger déficit de silice.

Rapport H_2O/SiO_2 : Les rapports théoriques pour une kaolinite et une halloysite sont respectivement de 0,3 et 0,6. Nous obtenons pour l'halloysite 0,86 et pour la métahalloysite 0,42. Il apparaît ainsi que cette halloysite contient plus d'eau que le minéral théorique 4 H_2O, même après une mise en équilibre pendant 24 h dans l'atmosphère du laboratoire. Sa teneur en eau est de 5,75 H_2O. Après séchage à 110°C, soit après sa transformation en métahalloysite, la teneur en eau mesurée correspond à un minéral dont la formule chimique est la suivante : $Al_2O_3.2\,SiO_2.2{,}8\,H_2O$.

Par thermogravimétrie sur des échantillons abandonnés pendant quatre jours dans l'atmosphère du laboratoire, nous avons obtenu des valeurs encore supérieures, de l'ordre de 3,4 et 6,1 H_2O. Il y a donc une persistance d'eau adsorbée ou de cristallisation après chauffage à 110°C qui est considérable.

Lorsque cette halloysite bleue est déshydratée à 110°C, son espacement basal est de 7,4 Å environ, Il est probable qu'une partie de l'eau de la couche de molécules d'H_2O orientées soit piégée par l'effondrement partiel du réseau, ce qui donne alors une teneur en eau de 2,2-2,3 H_2O selon Brindley ([1]). Il reste cependant encore un excès d'eau de l'ordre de 0,5-1 H_2O. Cet excédent d'eau, le léger déficit de silice et l'observation au microscope électronique de grains arrondis à structure rosacée nous font admettre la présence, au côté de l'halloysite, d'allophane. Dans la littérature, l'allophane est généralement déterminée sur l'un ou l'autre des trois points susmentionnés. Sudo ([2]) admet la coexistence de l'allophane avec les halloysites de basse cristallinité, alors que dans notre cas la cristallinité de l'halloysite est élevée.

Une analyse par fluorescence X faite par M. A. Buchs au Laboratoire de Minéralogie de l'Université de Genève a permis d'attribuer la coloration de l'halloysite du Vuache à une impureté de nickel. A côté de cette impureté, il y a des traces de strontium, fer et cuivre.

La coloration bleue de certaines halloysites avait déjà été signalée par Berthier lors de la première description de l'halloysite, sur un échantillon provenant d'Angleur, en Belgique. L'halloysite de Bedford (*n*° 12 A) dans l'Indiana et d'autres ont aussi une coloration bleue, mais, à notre connaissance, son origine était inconnue. Relevons encore que cette halloysite bleue du Vuache devient irréversiblement blanche par séchage.

(*) Séance du 19 mars 1962.

([1]) G. W. Brindley, *Clays and Clay Technology*, Bull. 169, California, Division of Mines, 1955, p. 37.

([2]) T. Sudo et H. Takahashi, *Clays and Clay Minerals*, Publ. 456, Nat. Acad. Sc.-Nat. Res. Coun., Washington, 1956, p. 65-79.

(Fonds national Suisse pour la Recherche Scientifique, Laboratoire de Minéralogie, Université de Lausanne.)

MINÉRALOGIE. — *Préparation de silicates alumino-magnésiens à partir de gels.* Note (*) de Mlle **Simonne Caillère**, MM. **Jacques Estéoule** et **Stéphane Hénin**, présentée par M. Jean Wyart.

Il a été établi antérieurement que la formation de silicates phylliteux à partir de solutions s'accompagnait d'une attaque de la paroi des récipients de pyrex où s'effectuait l'essai (1) bien que parfois des quantités notables de silice aient été apportées par les solutions. Pour vérifier ce fait et mettre en évidence les possibilités qu'offre la silice colloïdale de jouer le rôle de matière première dans ces synthèses, des gels de silice et des gels coprécipités de silice et d'alumine ont été placés à 80° dans des récipients en matière plastique en présence de solutions de sels de magnésium. Ainsi on a pu observer la formation de silicates phylliteux plus ou moins bien constitués (2).

Depuis G. Pédro (3) et Mlle Gastuche, J. J. Fripiat et C. De Kempe (4) ont préparé des silicates phylliteux trioctaédriques soit à partir de produits provenant de l'altération artificielle de roches, soit à partir de kaolinite.

Nous avons donc repris d'une manière plus systématique l'étude de la formation de silicates trioctaédriques à partir de divers gels silico-alumineux dont le rapport SiO_2/Al_2O_3 a varié de 4 à 0,5. Un poids de gel de l'ordre de 2 g était placé dans un ballon de silice fondue de capacité de 3 l à demi rempli par une solution d'acétate de magnésium. La concentration de cette solution a varié de N/10 à 2 N dans divers essais.

En outre les expériences ont été faites avec ou sans addition d'électrolytes complémentaires. Les électrolytes choisis ont été ceux qui avaient joué le rôle de « catalyseurs » dans les synthèses précédentes, c'est-à-dire (Cl Na, Cl K, Cl_2 Ca). La concentration de ces sels était environ 2 N.

Ces essais ont montré que comme le pyrex, la silice fondue était sensiblement corrodée, libérant jusqu'à 1 g de matière en un mois. Ainsi se confirme le fait que lorsque les conditions favorables à la synthèse des minéraux argileux sont réalisées, les formes très variées de silice, même celles qui se montrent, par ailleurs, très résistantes à l'altération se trouvent attaquées d'une manière sensible. Seul le quartz reste à éprouver.

D'autre part la qualité des produits est en progrès notable sur les autres préparations effectuées à partir de gels et la quantité de substance préparée peut atteindre plusieurs grammes dont 60 à 90 % sont constitués per une phyllite.

Contrairement à ce qu'on aurait pu attendre étant donné la source de silice que constitue le ballon, ce sont les gels les plus siliceux qui ont permis d'obtenir les meilleurs résultats : diagramme X, courbes thermiques les

plus typiques et composition chimique la plus proche de celles des produits naturels.

Les essais ont toujours été effectués à des pH assez bas, de l'ordre de 6,5 pour éviter la précipitation trop rapide du magnésium.

Les silicates obtenus sont généralement du type berthiérine, avec une assez faible substitution Si-Al de l'ordre de 0,2 ou 0,3. Toutefois ceci n'est vrai que pour les solutions d'acétate de magnésium concentrées ou très concentrées (N ou supérieur à N).

Pour les faibles concentrations N/10 il tend à se former des produits ayant la constitution des saponites surtout si l'électrolyte employé comme « catalyseur » est un sel de sodium ou de calcium. Les résultats sont un peu moins nets avec le potassium. Cette observation recoupe aussi bien celles effectuées à partir des solutions qu'à l'aide de gels qui ont montré que l'obtention de phyllite à une couche tétraédrique correspondait aux fortes concentrations en cations susceptibles de former la couche octaédrique. Voici la composition chimique de quelques-uns de ces produits :

	Antigorite.	Berthiérine.		Saponite.	
	(172).	(1) 119.	(2) 115.	(1) 222.	(2) 218.
SiO_2	29,7	32,5	33,2	36,8	43,6
Al_2O_3	3,7	5,0	12,7	24,1	21,8
MgO	36,0	35,6	35,1	10,0	16,6
CaO	1,4	0,3	–	5,1	2,0
H_2O +	18,6	21,0	15,2	13,0	5,0
—	11,0	5,6	3,3	10,4	11,6
	100,4	100,0	99,5	99,4	100,6
Capacité d'échange pour 100 g	1 méquiv	2 méquiv	2 méquiv	100 méquiv	43 méquiv

Les gels mis en expérience avaient respectivement comme capacité d'échange 255 méquiv pour le produit 222 et 92 méquiv pour le produit 218.

Dans le cas des berthiérines la capacité d'échange du gel initial était de 117 méquiv.

Notons enfin que l'examen au microscope électronique ([5]) montre que les berthiérines sont constituées par de petites plaquettes ayant 1/50e à 1/10e de micron de longueur alors que les produits de type saponite se présentent sous l'aspect de papier froissé dont la plus grande dimension est un peu inférieure au micron.

En conclusion, il ressort de cette étude que presque toutes les formes de silice permettent la préparation de silicates magnésiens.

A partir des gels, la synthèse est beaucoup plus rapide que par la méthode des solutions employées précédemment. Cette nouvelle voie permet donc de prévoir la genèse facile des silicates phylliteux dans le milieu naturel où la concentration en magnésium des solutions est beaucoup plus élevée que celle de la silice.

En outre, les solutions n'ayant pas d'agressivité apparente peuvent être à l'origine d'une altération rapide de matériaux réputés peu solubles.

Il y a donc là une source d'explications nouvelles pour interpréter les phénomènes d'altération et de néogenèse dans le milieu naturel.

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) S. Caillère, S. Hénin et J. Esquevin, *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, 70, 1956, p. 408-420.

(2) S. Hénin, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 225.

(3) G. Pedro, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1697.

(4) M. C. Gastuche, J. J. Fripiat et C. de Kempe, *Colloque C. N. R. S.*, n° 105, Paris, 1961 (sous presse).

(5) Que nous devons à Mme Oberlin.

(*Laboratoire de Minéralogie du Muséum*
et *Laboratoire d'Agriculture de l'I. N. A.*)

MINÉRALOGIE. — *Synthèse hydrothermale de la zunyite.*
Note (*) de M. **Guy Turco**, présentée par M. Jean Wyart.

Synthèse de la zunyite par voie hydrothermale, identification des produits obtenus par diffraction des rayons X. Limites du domaine de stabilité de la zunyite. Mise en évidence du rôle fondamental du fluor, possibilité de formation de zunyite sans chlore.

1. La zunyite est un silicate d'aluminium dont la formule établie par L. Pauling ([1]) peut s'écrire $Al_{13}Si_5O_{20}(OH, F)_{16}F_2Cl$.

Schlaepfer et Niggli ont tenté la synthèse hydrothermale de la zunyite ([2]) : ils ont obtenu un silicate d'aluminium « ressemblant à la zunyite » associé à un autre silicate d'aluminium non caractérisé. Il m'a paru intéressant de reprendre cette étude en utilisant les méthodes actuelles de diffraction des rayons X qui apportent dans ce domaine des preuves décisives.

2. J'ai ainsi entrepris une série d'expériences de synthèse par voie hydrothermale; le tableau I récapitule les conditions de travail et les résultats des principales de ces expériences.

J'ai utilisé comme produit de départ des composés chimiques purs : silice hydratée, alumine hydratée, fluorure d'aluminium et chlorure d'aluminium.

Le mélange M_1 réalise les proportions stœchiométriques correspondant à la formule $Al_{13}Si_5O_{20}(OH, F)_{16}F_2Cl$; avec ce mélange, je n'ai obtenu la zunyite qu'à partir de 400°C; à cette température, la zunyite est associée à la boehmite (phase métastable dans ces conditions); entre 470 et 500°C, la zunyite est associée à l'hydralsite en proportions variables; à 600°C, la zunyite se forme encore, mais semble-t-il avec difficulté, car elle est accompagnée de topaze qui constitue alors le produit prépondérant.

J'ai constaté sur le mélange M_2 contenant uniquement Al_2O_3 et SiO_2, l'impossibilité d'obtenir la zunyite en l'absence de fluor et de chlore.

Le mélange M_3 correspond aux proportions du mélange M_1, sauf en ce qui concerne le fluor absent dans ce cas; les résultats sont négatifs, l'hydralsite seule se formant.

J'ai soumis à l'expérience le mélange M_4 correspondant aux proportions du mélange M_1, sauf en ce qui concerne le chlore qui a été supprimé; la zunyite apparaît toujours accompagnée d'hydralsite en quantité notable.

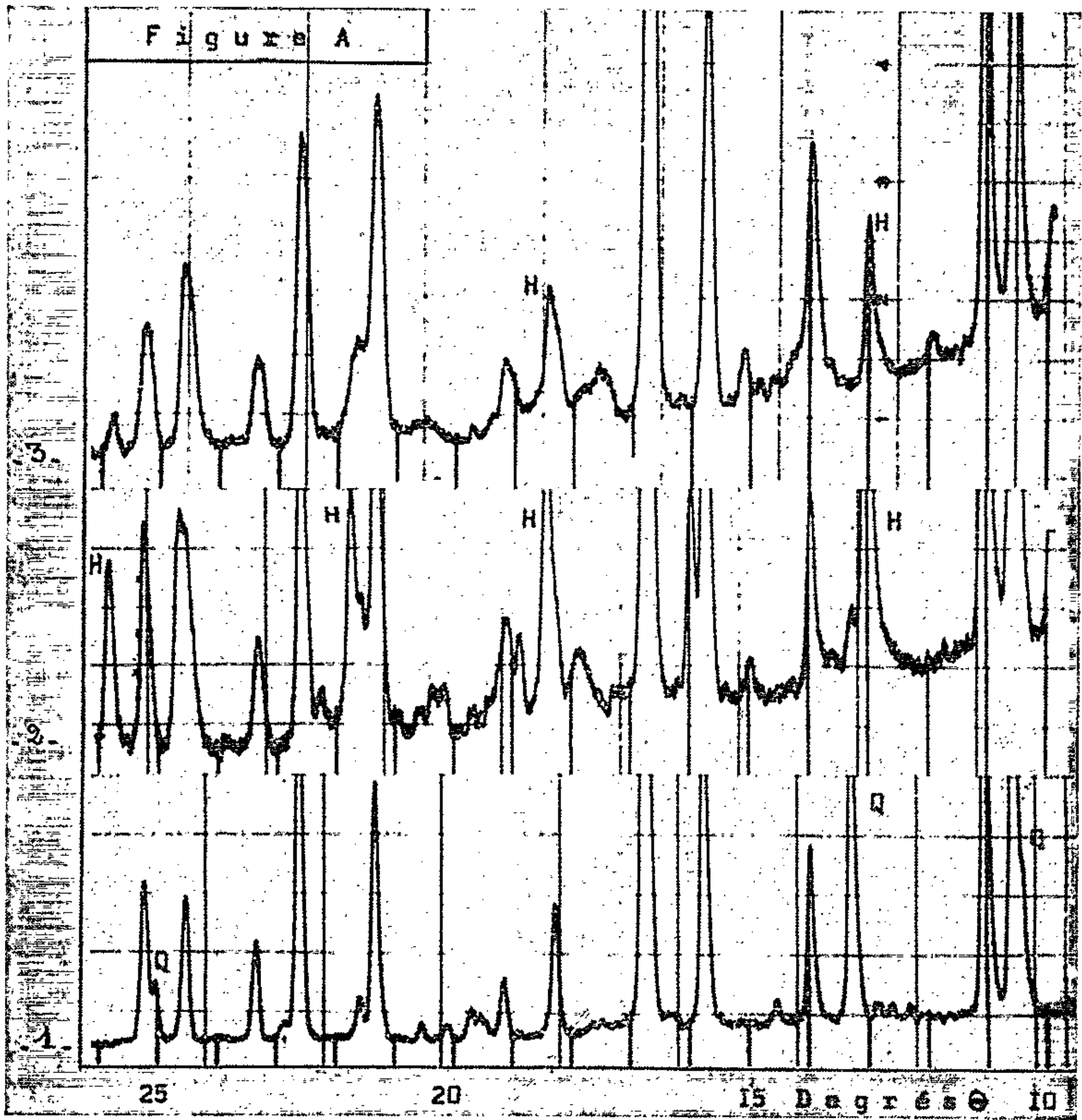
Ce dernier essai a été repris avec un mélange M_5 dans lequel la proportion de fluor est double de celle réalisée dans le mélange M_4; la zunyite se forme alors presque à l'état pur, l'hydralsite ne constituant plus qu'une infime partie des produits de la réaction.

TABLEAU I.

N°.		Mélange mis en œuvre (%) SiO_2.	Al_2O_3.	F.	Cl.	Température (°C).	Pression (bar).	Durée (h).	Produits principaux obtenus.
31........	M_1	25	58	5,80	3	300	100	72	Mélange complexe sans zunyite
32........	»	25	58	5,80	3	400	450	72	Zunyite-(Boehmite)
61........	»	25	58	5,80	3	470	250	168	Zunyite-Hydralsite
21........	»	25	58	5,80	3	470	500	72	» »
41........	»	25	58	5,80	3	500	200	72	» »
22........	»	25	58	5,80	3	500	1000	72	» »
42........	»	25	58	5,80	3	600	800	72	(Zunyite)-Topaze
11........	M_2	30	70	–	–	500	500	72	Hydralsite
52........	M_3	25	58	–	3	500	500	72	»
51........	M_4	25	58	5,80	–	500	500	72	Zunyite-Hydralsite
62........	M_5	25	58	11,60	–	500	500	168	Zunyite-(Hydralsite)

Les produits les moins abondants sont mis entre parenthèses.

L'identification a été faite par diffraction des rayons X en enregistrant graphiquement les spectres de poudre; la figure A représente des diffractogrammes correspondant à une partie du domaine angulaire exploré avec les produits suivants :



— zunyite naturelle (gisement de Beni-Embarek) : diffractogramme n° 1; les raies notées Q correspondent au quartz toujours présent ([3]);

— zunyite synthétique (expérience 22) : diffractogramme n° 2; les raies H correspondent à l'hydralsite;

— zunyite synthétique (expérience 62) : diffractogramme n° 3; les raies H sont très affaiblies.

3. *Conclusions.* — *a.* Les enregistrements 1 et 2 montrent l'identité de la zunyite de synthèse avec le minéral naturel. Le tableau I permet de constater que la zunyite est susceptible de se former dans les conditions du laboratoire entre 400 et 600°C, les meilleurs résultats étant obtenus à 500°C; la pression ne paraît pas être un facteur important puisque les résultats sont quasi-identiques pour les expériences 41 et 22, réalisées à la même température avec des pressions dans le rapport 1/5; la différence consiste en une faible variation des proportions relatives des deux produits obtenus, la zunyite étant favorisée par une augmentation de la pression.

b. Les expériences de Schlaepfer et Niggli, comprises dans le domaine ci-dessus indiqué, peuvent être considérées comme probablement positives.

c. Le minéral qui accompagne le plus souvent la zunyite au laboratoire est l'hydralsite décrite par R. Roy et E. F. Osborn ([4]); il semble qu'il s'agisse également du silicate d'aluminium observé par Schlaepfer et Niggli et non identifié par eux.

d. L'importance du fluor est mise expérimentalement en évidence, en premier lieu par l'impossibilité de réaliser la zunyite par voie hydrothermale en son absence, et ensuite par l'augmentation sensible de la proportion de zunyite formée (par rapport à l'hydralsite) lorsqu'on accroît la quantité de fluor disponible (expériences 51 et 62).

e. Il y a lieu de souligner enfin que le chlore ne semble pas jouer un rôle fondamental dans l'édifice cristallin de la zunyite; en effet, il est possible de réaliser ce minéral en son absence, la seule modification perceptible étant alors une contraction de la maille : des mesures effectuées en utilisant le quartz comme étalon interne montrent que le paramètre *a* calculé d'après la réflexion 422 passe de $13{,}92_0$ à $13{,}85_2$ Å.

(*) Séance du 19 mars 1962.

([1]) L. Pauling, *Z. Krys.*, 84, 1933, p. 442.

([2]) M. Schlaepfer et P. Niggli, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 87, 1914, p. 56.

([3]) G. Turco, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4168.

([4]) R. Roy et E. F. Osborn, *Amer. Min.*, 39, 1954, p. 853-885.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Extension d'une théorie de la diffraction des rayons X par les cristaux parfaits.* Note (*) de M. **Jacques Despujols**, présentée par M. Jean Wyart.

Par un calcul très simple, analogue à celui fait par Mauguin pour le cas de la réflexion symétrique (Bragg), on retrouve, dans le cas de la transmission symétrique avec absorption (Laue), les résultats de la théorie dynamique sous la forme donnée par Zachariasen.

La théorie bien connue de C. G. Darwin ([1]), reprise d'une manière élégante par C. Mauguin ([2]) en 1936, ne considère que le cas de la réflexion symétrique ([7]), et ne tient pas compte de l'absorption. Cette dernière lacune a été comblée par J. A. Prins ([4]) pour la théorie de Darwin et par J. Laval ([5]) pour celle de Mauguin.

Nous nous proposons ici d'étendre la théorie de C. Mauguin, avec la notation matricielle proposée par L. Brillouin ([2]), au cas de la transmission symétrique.

Divisons le cristal, que nous supposerons limité par des faces planes et parallèles, en lames, parallèles aux faces, d'épaisseur $d/\mathrm{tg}\,\theta$ (d étant l'espacement réticulaire et θ l'angle de Bragg).

Ces lames seront séparées par des plans que nous numéroterons : $0, 1, 2, \ldots, p-2, p-1, p \ldots n$. Reprenons le raisonnement de Mauguin : l'ensemble de toutes les ondes qui se propagent dans le cristal entre deux plans contigus tels que $p-1$ et p se composent en deux résultantes seulement, l'une (t_p) se propageant dans la direction de transmission, et l'autre (r_{p-1}) dans la direction de réflexion. Soient q le coefficient capable d'exprimer le changement de phase lié à la propagation d'un plan vers l'autre : $q = e^{-i\varphi}$ [avec $\varphi = (2\pi d/\lambda) \sin\theta$] et a le changement de phase correspondant à la réfraction

$$a = \frac{2\pi d}{\lambda \sin\theta}(1-n) \qquad (n \text{ est l'indice de réfraction}).$$

Soient d'autre part ρ et τ les coefficients de réflexion et de transmission par un plan réticulaire isolé.

On peut écrire (*fig.* 1) :

$$r_{p-1} = \tau q^{-1} e^{ia} r_{p-2} + \rho t_{p-1},$$
$$q^{-1} t_p e^{-ia} = \tau t_{p-1} + \rho q^{-1} r_{p-2} e^{ia},$$
$$r_p = \tau q^{-1} e^{ia} r_{p-1} + \rho t_p;$$

en résolvant par rapport à t_p et r_p, on trouve

$$t_p = \frac{\tau^2-\rho^2}{\tau} q e^{ia} t_{p-1} + \frac{\rho q}{\tau} e^{ia} r_{p-1},$$
$$r_p = \frac{\rho}{\tau}(\tau^2-\rho^2) q e^{ia} t_{p-1} + \left(\frac{\rho^2 q}{\tau} + \frac{\tau}{q}\right) e^{ia} r_{p-1},$$

équations qui peuvent se mettre sous forme matricielle :

$$x_p = (b)\, x_{p-1}, \qquad \text{avec} \qquad x_{1,p} = t_p \qquad \text{et} \qquad x_{2,p} = r_p.$$

1. *Négligeons tout d'abord l'absorption :* Le déterminant de la matrice (b) est égal à 1 (conservation de l'énergie) si

$$\tau^2 - \rho^2 = e^{-2iu},$$

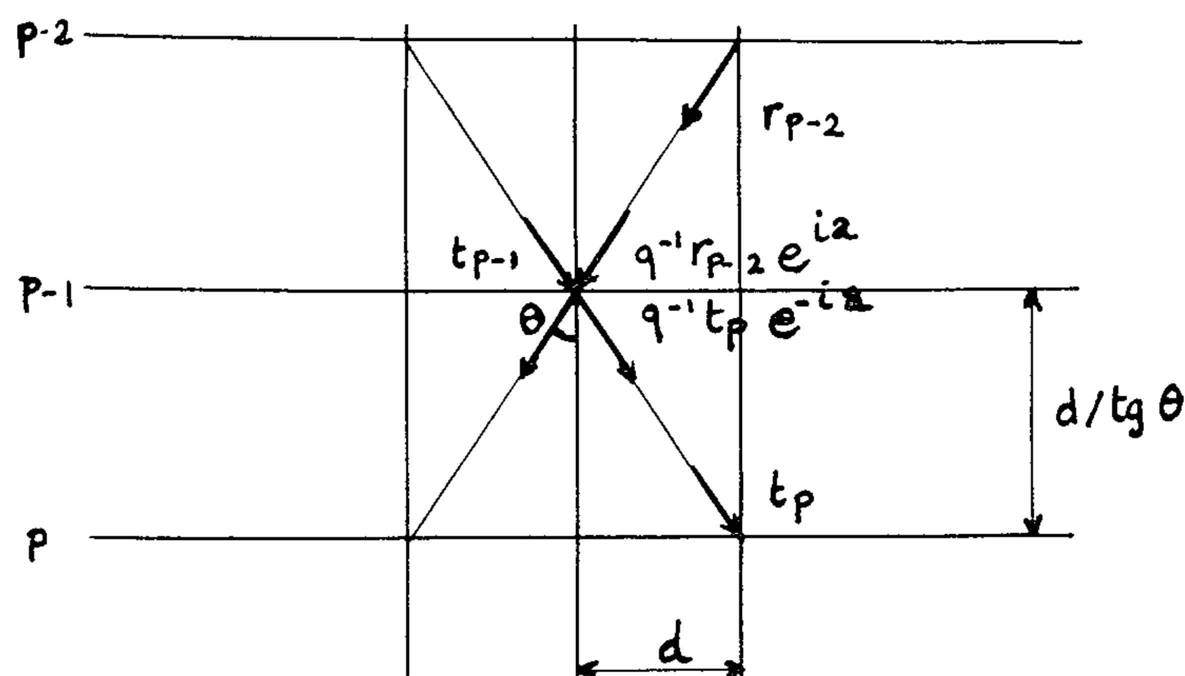
ce qu'on peut expliciter par

$$\tau = \cos u\, e^{-iu}, \qquad \rho = \pm i \sin u\, e^{-iu}$$

(on a d'ailleurs $|\tau|^2 + |\rho|^2 = 1$).

Dans ce cas, la somme des termes de la première diagonale A est égale à

$$A = 2 \cos u \cos \varphi.$$



Brillouin ([3]) a montré que la matrice (b) pouvait se mettre sous la forme

$$(b) = \frac{1}{K_1 - K_2} \begin{pmatrix} K_1 e^{-\gamma} - K_2 e^{\gamma} & 2 K_1 K_2 \,\mathrm{sh}\,\gamma \\ -2\,\mathrm{sh}\,\gamma & K_1 e^{\gamma} - K_2 e^{-\gamma} \end{pmatrix},$$

γ est défini par $2\,\mathrm{ch}\,\gamma = A$ et

$$K_1 = \frac{e^{-\gamma} - b_{22}}{b_{21}}, \qquad K_2 = \frac{e^{\gamma} - b_{22}}{b_{21}}.$$

Cette matrice est relative à une seule couche d'épaisseur : $d/\mathrm{tg}\,\theta$; pour n couches, la matrice correspondante, $(B) = (b)^n$, s'obtiendra en remplaçant γ par $n\gamma$.

Comme $r_0 = 0$, en posant $\gamma = i\psi$, on trouve :

$$R = \left| \frac{r_n}{t_0} \right|^2 = \mathrm{tg}^2 u \, \frac{\sin^2 n\psi}{\sin^2 \psi}.$$

2. *Nous pouvons tenir compte de l'absorption* en considérant l'indice de réfraction comme complexe, et poser

$$u = u' + iu'', \qquad \text{avec} \quad u'' = \frac{\mu d}{2} \sin \theta.$$

μ étant le coefficient linéaire d'absorption. Considérons de même la composante complexe du facteur de structure : $u = u' + iu''$. Les calculs du paragraphe précédent restent valables, pour la matrice $(b') = (b)\, e^{u''}$:

$$(B) = (b')^n e^{-nu''}$$

et finalement :

$$R = \mathrm{tg}^2 u'\, e^{-2nu''} \frac{\sin^2 n\psi'}{\sin^2\psi'}, \qquad \text{avec} \quad \cos\psi' = \cos u' \cos\varphi.$$

Ce résultat peut se mettre sous la forme donnée par Zachariasen ([8]), en posant : $u''/u' = k$, $\varphi/u' = y$; et en supposant u', φ, k petits, on arrive à l'expression

$$R = e^{-2nu''}\left[\frac{\sin^2 nu'\sqrt{y^2+1}}{y^2+1} + \frac{\mathrm{sh}^2 knu\,(y^2+1)^{-\frac{1}{2}}}{y^2+1}\right],$$

identique à la formule (3.184) de Zachariasen. On vérifie facilement (u' a été calculé par Mauguin) que les notations de Zachariasen ont même signification que les nôtres.

Il nous paraît intéressant de généraliser cette méthode de calcul aux cas de Bragg et de Laue non symétriques et, en la modifiant légèrement, de l'appliquer aux cristaux déformés ([6]), ainsi qu'au cas de la réflexion multiple.

(*) Séance du 19 mars 1962.

([1]) C. G. Darwin, *Phil. Mag.*, 27, 1914, p. 325 et 675.

([2]) C. Mauguin, *J. Phys. Rad.*, 7, 1936, p. 233.

([3]) L. Brillouin, *J. Phys. Rad.*, 7, 1936, p. 401.

([4]) J. A. Prins, *Z. Physik*, 63, 1930, p. 477.

([5]) J. Laval, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 1945, p. 211.

([6]) J. Despujols, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 1957, p. 483.

([7]) A. Howie et M. J. Whelan, ont publié récemment une théorie analogue à celle de Darwin pour le cas de Laue symétrique, *Proc. Roy. Soc.*, 263, 1961, p. 217.

([8]) W. H. Zachariasen, *The theory of diffraction in Crystols.* New-York, 1945.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, Paris.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude préliminaire de la structure cristalline de la forme monoclinique du chlorhydrate d'isoquinoléine.* Note de M[lle] **Françoise Genet**, présentée par M. Jean Wyart.

Le chlorhydrate d'isoquinoléine appartient au groupe de recouvrement n°14, $P2_1/c$. La maille a pour paramètres :

$a = 5{,}12 \pm 0{,}02$ Å ; $b = 17{,}7 \pm 0{,}2$ Å ; $c = 9{,}10 \pm 0{,}05$ Å ; $\beta = 100^\circ \pm 1^\circ$

et contient 4 mol. Les coordonnées y et z des atomes dans la maille ont été déterminées.

Le chlorhydrate d'isoquinoléine



cristallise par refroidissement lent d'une solution alcoolique de chlorhydrate anhydre purifié, en cristaux appartenant au système monoclinique. Ces cristaux ont la forme d'aiguilles très fines qui montrent des faces bien développées. Ils sont très hygroscopiques et se transforment très facilement en donnant un chlorhydrate hydraté à 1 mol d'eau qui cristallise dans le système triclinique. Il est nécessaire de les maintenir en atmosphère sèche pour obtenir les diagrammes de rayons X.

Les paramètres de la maille cristalline et la valeur de l'angle β ont été déterminés sur des diagrammes de cristal oscillant effectués avec la radiation Cu K_α autour des trois arêtes de la maille, sur les diagrammes de Weissenberg et les diagrammes de précession. On a ainsi obtenu les résultats suivants :

$a = 5{,}12 \pm 0{,}02$ Å ; $b = 17{,}7 \pm 0{,}2$ Å ; $c = 9{,}10 \pm 0{,}05$ Å ; $\beta = 100^\circ \pm 1^\circ$.

L'étude du réseau réciproque montre que les réflexions $h0l$, $0k0$ sont systématiquement absentes pour $l = 2n + 1$ et $k = 2n + 1$; on en déduit le groupe de recouvrement : $P\,2_1/c$; la valeur de la densité mesurée ($Dm = 1{,}31$ g/ml) est en accord avec la densité calculée ($Dx = 1{,}35$ g/ml). La maille contient 4 mol; ces molécules sont en position générale.

L'interprétation de la projection du diagramme de Patterson obtenue parallèlement à la direction [100] a permis de déterminer la position de l'atome de chlore.

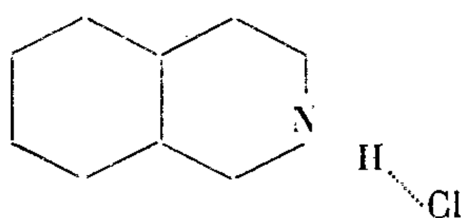
En appliquant la méthode de l'atome lourd à la projection parallèle à la rangée [100] on a obtenu une carte de densité électronique suffisamment nette pour situer les atomes légers dans le plan de projection y, z. Un calcul d'affinement par la méthode des moindres carrés a été fait sur l'ordinateur I. B. M. 704 pour cette projection.

Les coordonnées y, z (exprimées en fraction de maille) sont les suivantes :

	y.	z.		y.	z.
Cl..........	0,125	0,157	C_5..........	0,476	0,238
N..........	0,359	0,431	C_6..........	0,469	0,118
C_1..........	0,273	0,270	C_7..........	0,391	0,073
C_2..........	0,283	0,383	C_8..........	0,330	0,115
C_3..........	0,420	0,385	C_9..........	0,338	0,222
C_4..........	0,433	0,277			

L'étude des intensités des strates $1kl$, $2kl$ a permis d'obtenir les abscisses x approximatives pour tous les atomes ($x_{Cl^-} = -0{,}350$; la molécule organique sensiblement plane a pour x moyen 0,100). Un calcul d'affinement général par la méthode des moindres carrés est en préparation.

Bien que les distances interatomiques ne soient pas encore connues avec précision, les résultats acquis permettent de dire que la molécule organique est liée à un seul ion chlore par une liaison hydrogène N...H...Cl, si bien que le groupe suivant :



est nettement individualisé dans le cristal.

(Laboratoire de Minéralogie et Cristallogie, Sorbonne.)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Étude de cristaux de muscovite déshydratés, par diffraction et microscopie électronique.* Note de M. **Jean-Pierre Eberhart**, présentée par M. Jean Wyart.

R. Roy [1], en étudiant la muscovite pulvérisée chauffée aux environs de 1000°C, a constaté que la structure du mica était détruite entre 940 et 980°C. Les rayons X montraient l'apparition d'une phase nouvelle qui serait l'oxyde γ-Al_2O_3 ou le spinelle $MgAl_2O_4$. L'examen au microscope électronique n'avait pas permis de préciser davantage son identification.

Nous avons chauffé des lames de clivage de muscovites de diverses origines : Ruby du commerce, Bamle (Norvège), Bengale. L'opération a été menée très lentement. La température de 950°C a été atteinte après 5 jours de chauffage progressif afin d'éviter la déformation des feuillets lors du départ de l'eau. Cette température était ensuite maintenue pendant 24 h.

Les diagrammes de diffraction électronique obtenus sur des lames de clivage (001), montrent des taches fines et nettes disposées exactement comme sur les diagrammes de muscovite obtenus avant chauffage. L'utilisation d'un diaphragme de sélection permet d'étudier dans le cristal une zone de 2,5 μ de diamètre correspondant, d'après les résultats de G. Sabatier [3] à un seul bloc de la mosaïque .

Au microscope électronique, ces lamelles de muscovite ont montré, après chauffage au-dessus de 700°C, une multitude de petits cristaux d'environ 0,1 μ, d'apparence triangulaire ou hexagonale, présentant tous même orientation par rapport à la lame de mica (*fig.* 1 et 2). Leur aspect rappelle l'épitaxie des cristaux cubiques de NH_4I sur la muscovite (L. Royer) [2]. Ces cristaux sont très souvent disposés à l'intérieur de plages en forme de parallélogramme ou de losange, présentant des angles de 60 et 120° et orientées parallèlement les unes par rapport aux autres (*fig.* 3). En utilisant un diaphragme de sélection de 10 μ (ce qui correspond à 0,25 μ dans le plan de la préparation), on peut isoler un cristal. On obtient par microdiffraction, en plus du diagramme du mica déshydraté, un deuxième diagramme de symétrie hexagonale orienté parallèlement au premier (*fig.* 4). Ce diagramme supplémentaire est bien dû au petit cristal, car il disparaît lorsque le cristal sort du champ limité par le diaphragme de sélection. Enfin, si l'on forme l'image de la préparation au moyen des seuls électrons passant par une tache de diffraction du diagramme supplémentaire, ce qui correspond à l'observation sur « fond noir », seul le cristal paraît lumineux.

En se basant sur les observations de R. Roy et en admettant qu'on soit en présence de cristaux cubiques accolés suivant (111) sur (001) du mica, on trouve pour paramètre de ces cristaux $a = 7{,}97 \pm 0{,}15$ Å. Ce para-

mètre a été calculé par comparaison avec les taches de diffraction du mica. Les paramètres a et b du mica ont été déterminés par étalonnage à partir de MgO.

Le paramètre trouvé est intermédiaire entre celui de γ-Al_2O_3(a = 7,84 Å) et celui du spinelle magnésien $MgAl_2O_4$ (a = 8,1 Å). Comme la muscovite peut renfermer de petites quantités de magnésium, il est possible que ces cristaux soient formés par une solution solide γ-Al_2O_3-$MgAl_2O_4$.

L'orientation des cristaux par rapport au réseau du mica se fait de telle façon que les plans (110) du réseau cubique soient parallèles aux plans (010) du mica.

Nous avons pu observer la macle très commune des spinelles (*fig.* 5) dans laquelle aucun des deux individus n'adopte l'orientation présentée par les cristaux isolés.

Sur un certain nombre de cristaux nous avons pu observer des franges dues à un effet de moiré (*fig.* 6). Les franges sont parallèles aux plans (110) du réseau cubique et leur distance est d'environ 23 Å. Étant donné l'orientation des cristaux par rapport au mica déshydraté, les plans (110) du réseau cubique sont parallèles aux plans (010) du mica. Les franges pourraient se produire par interférence entre ces deux familles de plans. Les distances réticulaires de ces plans sont respectivement $d_1 = 4{,}54$ Å pour le mica déshydraté, $d_2 = 5{,}54$ Å pour γ-Al_2O_3 et 5,73 Å pour $MgAl_2O_4$.

L'interfrange D du moiré résultant est

$$D = \frac{d_1 d_2}{d_2 - d_1}.$$

On trouve D = 25,2 Å pour γ-Al_2O_3 et D = 21,8 Å pour $MgAl_2O_4$, ce qui semble confirmer l'hypothèse d'une composition intermédiaire entre γ-Al_2O_3 et $MgAl_2O_4$.

(1) R. Roy, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 32, 1949, p. 202.
(2) L. Royer, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 51, 1928, p. 7.
(3) G. Sabatier, *Bull. Groupe Fr. Argiles*, 6, nº 1, 1955, p. 35.

(*Laboratoire de Minéralogie et Pétrographie, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

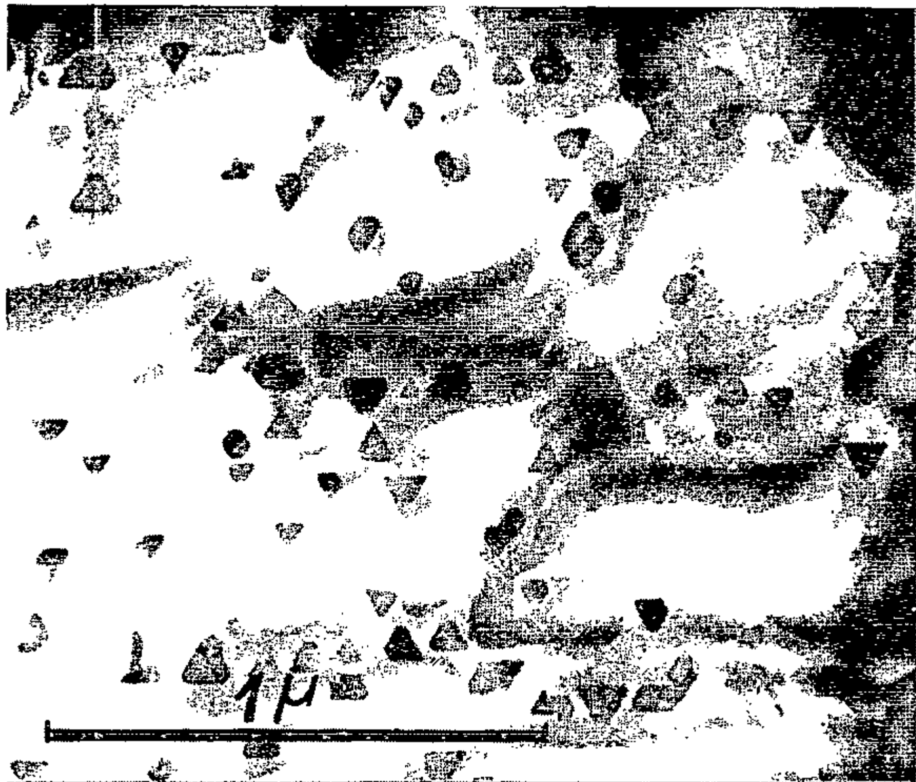


Fig. 1

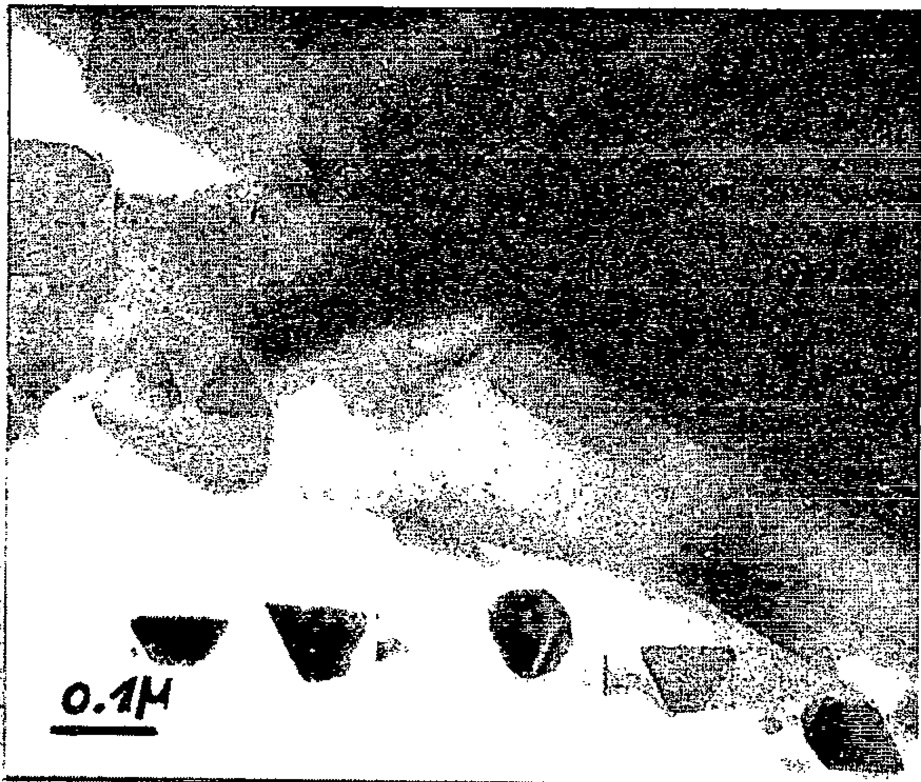


Fig. 2

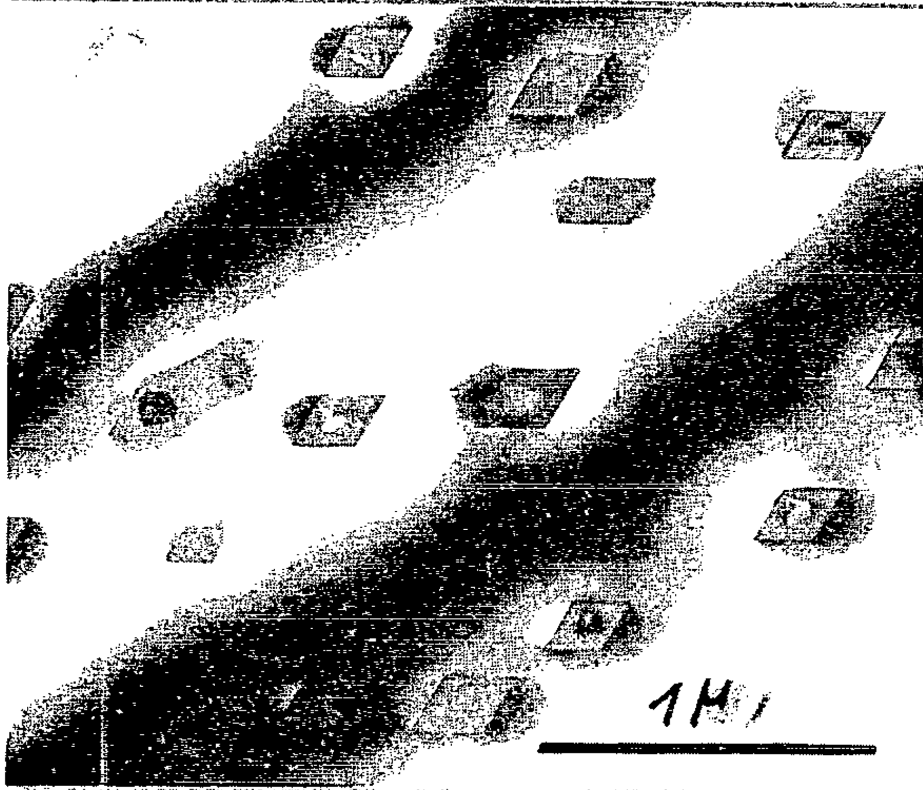


Fig. 3

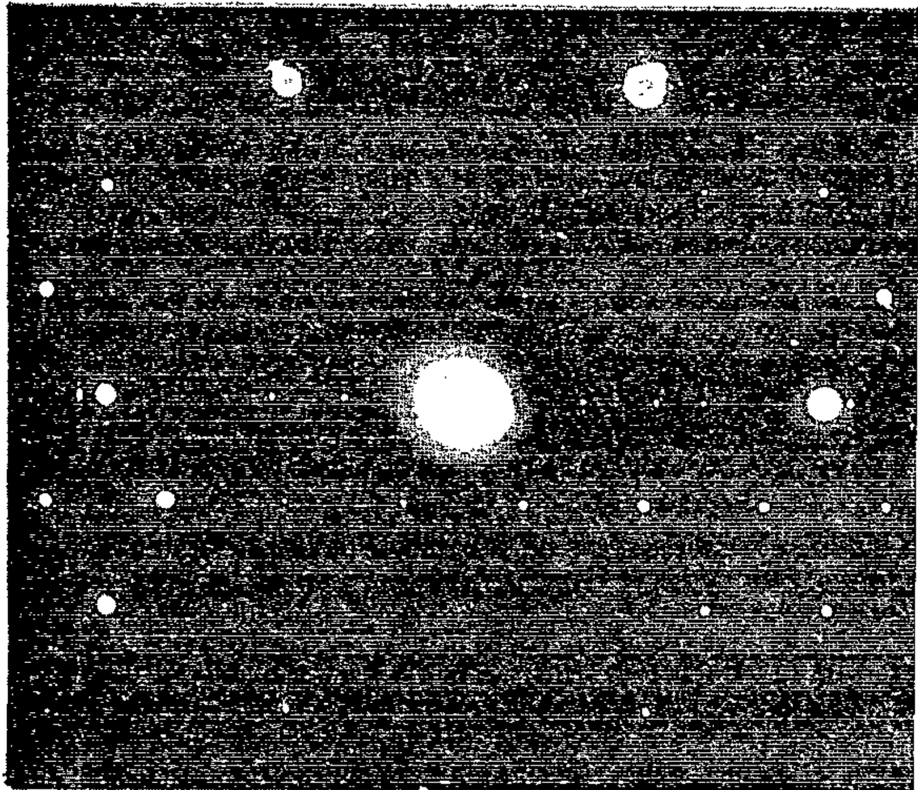


Fig. 4



Fig. 5

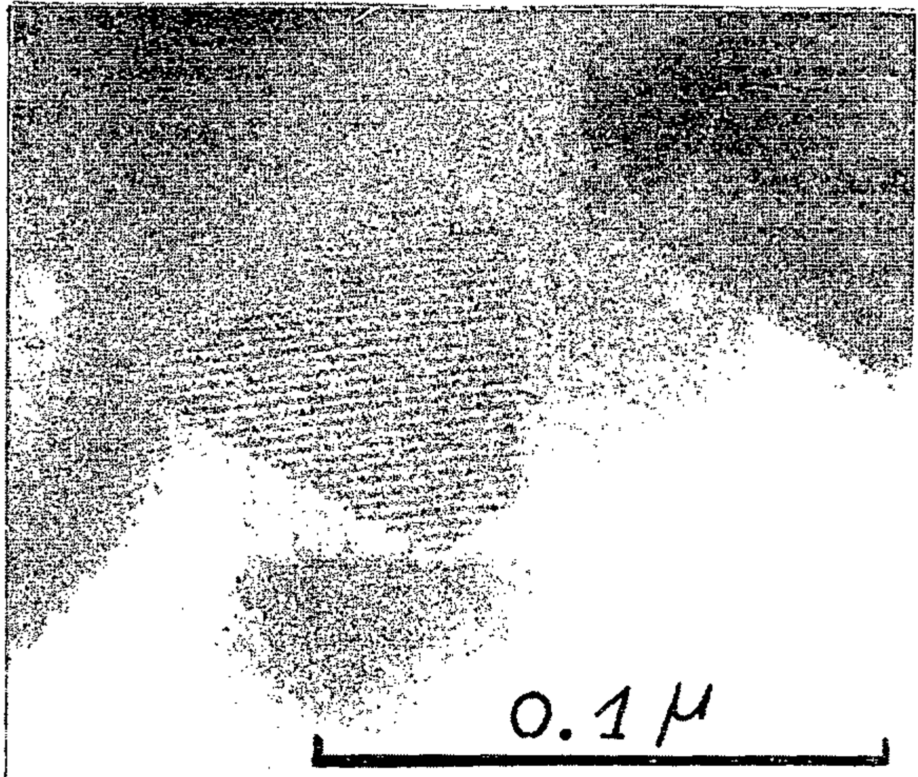


Fig. 6

GÉOLOGIE. — *Sur le terrain houiller de Ciñera-Matallana (Léon, Espagne).* Note (*) de M. **Robert Herman Wagner**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La région minière de Ciñera-Matallana (Léon) contient quelque 1500 m de sédiments houillers d'âge stéphanien, qui ont été plissés dans une série de synclinaux limités par des chevauchements venus du Sud. Ces sédiments, qui paraissent de faciès exclusivement limnique, ont fourni de nombreux échantillons de flore et faune d'eau douce.

Dans le cadre d'une investigation générale sur le Carbonifère du Nord-Ouest de l'Espagne [1], j'ai pu étudier à plusieurs reprises, de 1955 à 1961, le terrain houiller de Ciñera Mattallana (province de Léon), qui se trouve dans un des synclinoriums remplis de sédiments d'âge stéphanien B sur le flanc sud de la Cordillère cantabrique. Ces bassins jalonnent tout le bord externe de l'arc cantabro-asturien, avec des chevauchements vers l'intérieur de l'arc [2]. Ils intéressent des couches post-*asturiennes*, reposant en discordance totale sur des roches antérieurement plissées.

Le terrain de Ciñera-Matallana fut le sujet de plusieurs travaux récents de la part de A. Almela [3], P. Comte [4] et J. Gómez de Llarena [5]. Ce dernier surtout intéresse le Houiller et son contenu paléontologique.

Les sédiments houillers de Ciñera-Mattallana dessinent un synclinorium de plus de 15 km de longueur et 4,5 km d'ampleur. La partie plus profonde de la structure générale est coupée par le río Torío, de direction sensiblement Nord-Sud, et ses tributaires près de Matallana. Le synclinorium renferme quatre plis principaux, de direction Est-Ouest, qui sont limités par des chevauchements. Tous ces synclinaux sont d'allure asymétrique, avec le flanc sud plus redressé, les pendages variant de 25 à 45° sur les flancs nord et de 40 à 100° sur les flancs sud. Ces nombres ne sont que des approximations. De plus, en général, les synclinaux sont plus larges dans la partie septentrionale du synclinorium, plus étroits dans la partie méridionale. En même temps, on observe que les couches supérieures de la série tendent vers l'allure isoclinale, tandis que les couches inférieures paraissent moins intensivement plissées. D'ailleurs les pendages sont moins accusés dans les parties basses de la structure que dans les parties hautes. Les failles-limites des synclinaux suppriment toujours une partie du flanc sud; ainsi la poussée relative paraît être venue du Sud. La valeur exacte des chevauchements reste encore à déterminer par une cartographie soigneuse, mais on peut déjà remarquer que l'amplitude des chevauchements paraît être généralement plus considérable dans les parties hautes des structures que dans les parties basses, ce qui fait supposer que les chevauchements ainsi développés de haut en bas, ne sont pas des failles venues du socle. On peut les rapporter à la même phase tectonique, *ouralienne* ou *saalienne*, qui a plissé les couches du stéphanien B.

Il n'est pas le même pour la faille de Cierña, signalée par G. de Llarena ([5]), qui a fait glisser une partie du socle sur le flanc nord d'un des synclinaux houillers. Cette faille et d'autres du même style (près du village de Correcillas, par exemple) se sont développées de bas en haut et sont postérieures au plissement des couches houillères.

Les axes des synclinaux houillers montrent des ondulations de l'ordre de 20 à 30°. C'est ainsi qu'on trouve des petites dépressions isolées à la périphérie du synclinorium de Ciñera-Matallana proprement dit.

Les premiers sédiments du terrain houiller sont souvent des conglomérats quartziteux et calcaires, qui se sont déposés sur une surface d'érosion subaérienne. On voit, en effet, des cheminées de dissolution remplies de matériaux d'érosion locale, qui, par la suite ont été fossilisées par des conglomérats stephaniens. Gómez de Llarena remarquait déjà que les conglomérats calcaires paraissaient localisés dans les lieux où le socle présentait des accumulations puissantes de roches calcaires. Il y avait donc un relief accusé qu'ont fossilisé les premiers dépôts grossièrement détritiques de la série houillère. Les conglomérats mêmes sont d'aspect torrentiel. Les cailloux se présentent très mal classés et d'origine tout à fait locale.

Dans la partie occidentale du terrain de Ciñera-Matallana une grande formation charbonneuse est présente à quelque 50 ou 100 m au-dessus de la base, sous forme d'une grande couche de 10 à 30 m d'épaisseur, avec quelques veines supplémentaires. Cette formation est limitée au toit par un niveau assez constant à *Leaia bæntschi* Beyrich ([6]). Au mur il y a des schistes, qui ont fourni des ostracodes (*Carbonita*), phyllopodes (*Estheria*) et insectes dans la partie méridionale du terrain (zone de la Competidora).

Les 400 premiers mètres environ de sédiments reconnus dans les différentes parties du bassin ont fourni de nombreux échantillons de flore, en une vingtaine d'endroits : *Neuropteris ovata* Hoffm. var. *flexuosa* Gr.'Eury (*non* Sternb.), *Linopteris neuropteroides* (Gutb.), *Odontopteris brardi* Bgt., *Callipteridium gigas* (Gutb.), *C. zeilleri* Wagner, *Alethopteris bohemica* Franke, *A. zeilleri* Ragot, *A. leonensis* n. sp., *Pseudomariopteris ribeyroni* (Zeiller), *Sphenopteris rotundiloba* Némejc, S. cf. *fossorum* Zeiller, *S.* cf. *beyschlagi* Pot., *S.* sp. div., *Alloiopteris* sp., *Dicksonites pluckeneti* var. *sterzeli* Zeiller, *Lobatopteris viannæ* (Teix.), *Polymorphopteris polymorpha* (Bgt.), *P. oblongifolia* (Font. et White), *P. villablinensis* n. sp. (= *pseudobucklandi* Zeiller, *non* Andræ), *Pecopteris feminæformis* (Schl.), P. *unita* Bgt., *P. arborescens* (Schl.), *P. hemitelioides* Bgt., *P. melendezi* Wagner, *P. permica* Némejc, *P. paleacea* Zeiller, *P. limai* Teix., *P.* sp. nov. (cf. *lepidorachis* Bgt.), *P. acuta* Bgt., *P.* sp. div., *Tæniopteris* sp., *Sphenophyllum oblongifolium* G. et K., *S. alatifolium* Renault, *S.* n. sp., *Annularia stellata* (Schl.), *A. sphenophylloides* Zenker, *Asterophyllites equisetiformis*

Schl.), *Lepidodendron* cf. *scutatum* Lesq., etc. Cette association de plantes indique le stéphanien B inférieur, plutôt que le stéphanien A.

Une flore quelque peu différente a été trouvée dans les schistes houillers au-dessus des 400 premiers mètres. Comme éléments les plus significatifs, on peut mentionner : *Neuropteris ovata* var. *flexuosa* Gr.'Eury, *N. prædentata* Gothan, *Minoxeura* sp. (cf. *pseudoschlotheimi* de Maistre), *Callipteridium zeilleri* Wagner, *Alethopteris leonensis* n. sp., *Sphenopteris rossica* Zal., cf. *Dicksonites beyrichi* (Weiss), *Lobatopteris corsini* Wagner, *Polymorphopteris pseudobucklandi* (Andræ), *P. subelegans* (Pot.), *Pecopteris feminæformis* (Schl.), *P. unita* Bgt., *P. arborescens* (Schl.), *P.* sp. div., *Sphenophyllum oblongifolium* G. et K., *Sigillaria brardi* Bgt., etc. On voit la présence de plusieurs espèces caractéristiques du stéphanien C et B. On se trouve donc déjà en plein stéphanien B.

La même flore (y compris *Neuropteris ovata* var. *flexuosa* Gr.'Eury) se maintient jusqu'au sommet de la formation houillère de Ciñera-Matallana, où j'ai pu ramasser des échantillons encore nombreux à quelque 1 200 ou 1 400 m de la base, avec seulement trois additions significatives, qui indiquent un stéphanien B plus avancé : *Pecopteris integra* Andræ, *Tæniopteris jejunata* Gr.'Eury et *Sphenophyllum thoni* Mahr (forme *minor* Sterzel).

En somme, le terrain houiller de Ciñera-Matallana, discordant sur des couches antérieurement plissées, appartient totalement au stéphanien B, probablement à ses parties inférieure, moyenne (et supérieure ?). Cette conclusion est quelque peu différente de celle donnée par G. de Llarena ([6]), qui l'avait attribué au stéphanien A. Sans doute, sa conclusion s'était basée partiellement sur la présence de *Leaia bæntschi* Beyrich, connue généralement dans le stéphanien A. Ici elle aurait persisté à la base du stéphanien B.

Des puissants niveaux à lamellibranches d'eau douce s'observent dans la partie supérieure du terrain houiller de Ciñera-Matallana, qui paraît donc être de faciès entièrement limnique.

(*) Séance du 19 mars 1962.
([1]) *Cf.* R. H. WAGNER, *C. R. 4e Congrès Carbonifère*, II, Heerlen, 1958.
([2]) *Cf.* P. COMTE, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1008.
([3]) *Bol. Inst. Geol. Min. España*, 62, 1949, p. 401-486.
([4]) *Mem. Inst. Geol. Min. España*, 60, 1959, p. 1-140.
([5]) *Estudios Geológicos*, 6, n° 11, 1950, p. 51-97.
([6]) *Cf.* C. TEIXEIRA, *Estudios Geológicos*, 6, n° 11, 1950, p. 99-103.

(Department of Geology, University of Sheffield, Angleterre.)

GÉOLOGIE. — *Les séries volcano-sédimentaires cambriennes du Maroc central.* Note de M. **Philippe Morin**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Ces séries, qui affleurent dans le cœur des boutonnières de quartzites du pays Zaïan, sont constituées de roches volcaniques et de tufs, interstratifiés dans des schistes, des pélites et des conglomérats; affectées d'un métamorphisme de la zone épi, elles appartiennent au Cambrien et vraisemblablement au Géorgien pour leur plus grande part. Leur découverte dans le Maroc central révèle l'uniformité des conditions qui ont régné lors de leur dépôt dans le domaine atlasique et dans le domaine de l'Anti-Atlas.

M. H. Termier a signalé, dès 1936, la présence de roches volcaniques antéviséennes dans le Maroc central, sous forme de galets recueillis dans le conglomérat de base du Viséen supérieur de Talaart, dans le Sud-Est du massif (pays Zaïan), notamment un basalte doléritique très altéré et une roche verte « ressemblant à un grès semi-volcanique » qu'il avait rapprochée de tufs ayant accompagné le basalte [(1), p. 1432]. Cependant, bien que des massifs de dolérites fussent connus à l'époque — plus au Sud-Ouest il est vrai — notamment à Sidi-bou-Abbed et au jbel Ourhdad (2), aucun rapprochement n'avait été tenté entre les roches de ces massifs et celles trouvées en galets. On pensait en effet que toutes les « dolérites » du pays Zaïan, y compris celles en massifs, étaient des roches intrusives post-namuriennes, analogues à celles, en sills et en dykes, qui prennent en écharpe le Maroc central depuis le plateau crétacé des Phosphates jusqu'au causse d'Agouraï. Pourtant l'affleurement de dolérite de Sidi-bou-Abbed, par sa forme trapue, se distinguait de ces sills et dykes post-namuriens, distinction à laquelle s'ajoutait le fait que M. H. Termier y avait signalé l'abondance d'amphibole secondaire et d'épidote [(1), p. 1484].

Des recherches effectueés depuis 1958 dans le Sud du pays Zaïan ont d'abord révélé l'abondance de ces roches « doléritiques », puis leur localisation dans le cœur de toutes les boutonnières quartzitiques, notamment dans celle de Goaïda, dans celle de Tazekift à Sidi-bou-Abbed, dans la plaine de Bou-Ibenrare, dans le petit horst du jbel Hadid, dans les anticlinaux antéviséens de Bou-Acila-Ourhdad et de l'oued Aougla à Sidi-Belrhit [(3), *fig.* 2], etc., enfin leur présence constante, *en galets*, dans le conglomérat de base viséen qui les ceinture (3). Ces roches doléritiques sont souvent si nombreuses qu'elles donnent, avec les formations sédimentaires encaissantes, de vastes aires déprimées, uniformes, qui tranchent nettement par leur teinte fauve et par une morphologie très douce avec leur encadrement gréso-quartzitique aux formes vigoureuses.

Des observations plus précises ont révélé que ces roches basiques sont interstratifiées dans des formations schisteuses, pélitiques et conglomératiques (4), qu'elles sont souvent remaniées dans des niveaux microconglomératiques sus-jacents, enfin qu'elles sont souvent associées à des

formations pyroclastiques (tufs, pélites volcaniques, etc.) : ce sont donc des roches *volcaniques*, qui constituent avec les formations sédimentaires encaissantes des séries volcano-sédimentaires ou volcano-détritiques. Naturellement, la proportion relative des formations volcaniques par rapport aux formations sédimentaires varie de place en place dans de très larges limites : tantôt on observe des coulées massives comme celles qui surmontent les calcaires marmorisés de Bou-Acila, ou bien celles de Sidi-bou-Abbed dans les déchirures desquelles apparaissent localement les calcaires marmorisés [([3]), *fig.* 5]; tantôt au contraire les formations sédimentaires l'emportent largement et seules quelques coulées ou des tufs sont intercalés dans des schistes, des pélites ou des microconglomérats (Ourhdad, Goaïda) [([3]), *fig.* 6].

Au point de vue pétrographique, l'étude de ces roches se révèle délicate car elles ont été modifiées plus ou moins profondément, avec développement d'amphibole et d'épidote, comme l'avait d'ailleurs signalé M. H. Termier à propos de la roche de Sidi-bou-Abbed.

S'il ne fait aucun doute que les formations pyroclastiques se sont déposées en milieu marin puisque le calcaire marmorisé de l'oued Aougla, par exemple montre des intercalations de tufs volcaniques indiscutablement contemporaines du dépôt carbonaté, il n'y a que de très fortes présomptions en ce qui concerne les laves, du fait de leur intercalation dans des formations très vraisemblablement marines, avec des remaniements très fréquents et répétés des formations volcaniques, mais aussi parce que des débits en coussins (*pillow-lavas*) ont été mis en évidence dans les coulées au-dessus des calcaires marmorisés de Bou-Acila, lors d'un récent examen en compagnie de M. J.-P. Schaer.

En ce qui concerne l'âge de ces séries volcano-sédimentaires, on peut certainement attribuer au Cambrien celles qui sont sus-jacentes au calcaire à Archæocyathidés de Goaïda ([5]) et vraisemblablement, par analogie, celles qui surmontent les autres calcaires marmorisés du pays Zaïan (Sidi-bou-Abbed, Ourhdad, jbel Hadid), mais on ne possède encore aucun repère paléontologique pour faire la part entre les formations géorgiennes et les schistes légèrement métamorphiques qui leur font suite, schistes qui appartiennent vraisemblablement à l'Acadien ([5]) et dans lesquels les coulées volcaniques se poursuivent encore ([6]).

Quand aux formations volcano-sédimentaires sous-jacentes au calcaire de Goaïda, où elles sont puissantes, elles paraissent appartenir également au Géorgien puisqu'elles sont inséparables des formations supérieures au calcaire à Archæocyathidés.

Si l'on manque encore de repères pour préciser les limites de ces formations volcano-sédimentaires cambriennes du Maroc central, leur analogie avec celles décrites dans le Haut-Atlas et l'Anti-Atlas ([7]) révèle néanmoins l'extension très importante du volcanisme et l'uniformité des conditions

qui ont régné dans le domaine atlasique et dans le domaine de l'Anti-Atlas à l'aube des temps primaires.

(1) *Notes et M. Serv. Mines et Carte géol. Maroc*, n° 36, 1936.

(2) Ces massifs figurent sur la Carte géologique provisoire du Maroc central, par H. Termier, *ibid.*, n° 32, 1932.

(3) Ph. Morin, *Mines et Géol.*, Rabat, n° 11, 1960, p. 31.

(4) Cependant des dykes de dolérites post-namuriens existent aussi dans le Sud du pays Zaïan : l'un d'eux recoupe les schistes du Viséen supérieur entre les massifs de l'Ourhdad et de Sidi-Belrhit; on admettra, par analogie, mais sans qu'une preuve puisse être fournie, que les dykes de dolérites qui recoupent la série schisto-volcanique au voisinage de la maison forestière de Goaïda sont du même âge.

(5) Ph. Morin, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2195.

(6) On sait que des formations volcaniques acadiennes ont été signalées dans le Sud marocain, au jbel Signit (Sud de l'Ougnat), par M. L. Clariond et Mme Y. Gubler, *Comptes rendus*, 204, 1937, p. 107, et dans la Meseta côtière, notamment à Sidi-Saïd-Maachou par M. M. Gigout, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 6, 1956, p. 559, et dans la vallée de l'oued Rhebar par MM. J. Destombes et A. Jeannette, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2912.

(7) *Voir* notamment : G. Choubert, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 249 et G. Choubert et A. Faure-Muret, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2735.

(Service géologique du Maroc, Rabat.)

GÉOLOGIE. — *Découverte d'un gisement à* Gastrocrinus *dans le Dévonien inférieur des Aldudes (Basses-Pyrénées).* Note de Mlle **Dorothée Le Maître** et M. **Claude Heddebaut**, transmise par M. Gaston Delépine.

Le Dévonien inférieur du Pays basque, dans la haute vallée de la Nive des Aldudes comprend une alternance de roches dolomitiques et calcaires, de schistes et de quartzites; ces derniers blancs, saccharoïdes, souvent friables ou très brisés, forment cependant un élément marquant de la topographie. Malgré l'abondance des gîtes fossilifères une datation précise de tout cet ensemble n'a pu encore être réalisée faute de fossiles suffisamment caractéristiques. Toutefois, à 2 km environ au Sud-Ouest d'Urepel, nous avons découvert un gisement fossilifère dont la succession stratigraphique est la suivante; de bas en haut :

1. quartzite blanc, saccharoïde;
2. dolomie bleue avec quelques bancs calcaires : épaisseur d'environ 15 m;
3. schistes grauwackeux, jaunâtres en surface, bleus en profondeur [1].

Le terme supérieur 3 de cette coupe nous a fourni une faune abondante et variée. Nous citons ici les principaux genres et espèces :

Crinoïdes : *Thamnocrinites* ? et *Gastrocrinus*.

Brachiopodes : *Platyorthis circularis*, *Schizophoria* cf. *striatula*, *Stropheodonta* cf. *sedgwicki*, *Camarotœchia* sp., *Hysterolites hystericus*, *Acrospirifer primævus* (forme typique), *Acrospirifer pellico*, *Acrospirifer paradoxus-hercyniæ*, *Meganteris archiaci* (de grande taille), *Tentaculites* e. g. *annulatus*, etc.

Le caractère dominant de cette faune est donné par l'abondance des *Crinoïdes*, de *Acrospirifer primævus* et *Acrospirifer pellico*. L'ensemble de la faune permet d'attribuer ces schistes grauwackeux au Siegenien supérieur ou, au plus, à l'Emsien inférieur, *Acrospirifer primævus* ne dépassant généralement pas ce dernier niveau.

Les Crinoïdes sont représentés par deux genres principaux :

1. G. *Thamnocrinites* ? De nombreux calices, de taille moyenne, à plaques richement ornées, à tige munie de cirrhes, sont des Crinoïdes Camerata à bras hétérotomes, endotomes; ils appartiennent peut-être au genre *Thamnocrinites* ou à un genre nouveau qui sera décrit et figuré ailleurs.

2. G. *Gastrocrinus* dont les sacs anaux sont ici très bien conservés et atteignent de grandes dimensions. L'un d'eux mesure plus de 8 cm de longueur et 3 cm de diamètre en sa base (*fig.* 1). La partie distale effilée, ne mesure que quelques millimètres de diamètre. Ces sacs sont formés de plaques polygonales limitées par des crêtes longitudinales, sinueuses, sensiblement parallèles, recoupées par des bourrelets transversaux, noduleux. De part et d'autre de ces bourrelets transverses s'irradient de petits nodules allongés, ou punctiformes, anastomosés, tapissant les plaques ainsi délimitées (*fig.* 2).

Par leur taille ces sacs anaux rappellent *Gastrocrinus giganteus*, mais leur ornementation est nettement différente. C'est avec *Gastrocrinus patulus* que nos spécimens présentent le plus d'affinités sans toutefois pouvoir y être rapportés. Nous les nommons *Gastrocrinus aldudensis*, nom d'espèce tiré de leur lieu d'origine.

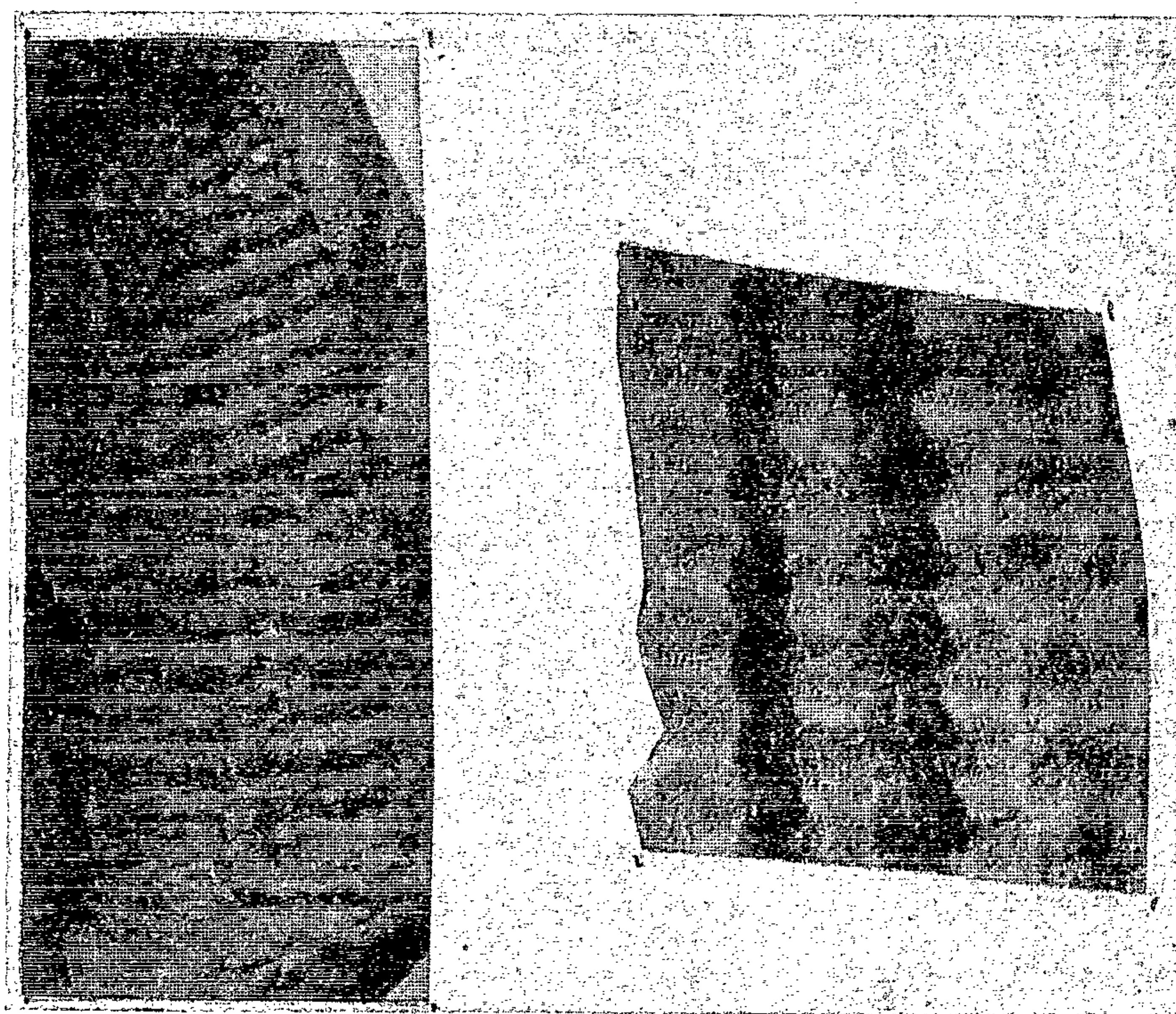


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — *Gastrocrinus aldudensis* sp. nov. Empreinte de sac anal (G. nat.)
Fig. 2. — Ornementation des plaques du sac anal (G × 2).

La découverte du genre *Gastrocrinus* dans le Dévonien inférieur des Basses-Pyrénées est un fait important à signaler. En effet, ce genre, encore inconnu en Amérique et en Asie, semblait confiné en Europe — dans le Dévonien inférieur d'Allemagne où sept espèces ont été reconnues — lorsqu'en 1954, l'un de nous [2] signala sa présence dans l'Emsien inférieur d'Afrique du Nord : vallée de la Saoura, Sud-Oranais, au Gisement du kilomètre 30. C'était les deux seuls points où ce genre fut connu.

Sa découverte dans la région d'Urepel élargit donc l'extension géographique de ce Crinoïde localisé dans les formations du Dévonien inférieur.

[1] Nous avons trouvé une série stratigraphique identique en bien d'autres points; l'un d'eux, situé dans la haute vallée du ruisseau Ahunoarrita est également fossilifère.

[2] D. Le Maître, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2107; *Publications Service Carte géologique d'Algérie*, nouv. série, Bulletin n° 20, 1958, p. 133; *pl.* II, *fig.* II.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté Libre de Lille.*)

GÉOLOGIE SOUS-MARINE. — *Stratigraphie du Crétacé supérieur dans la Manche occidentale.* Note (*) de MM. **Gilbert Boillot** et **Pierre Marie**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Les sorties du *Pluteus II* [1], au cours des recherches sur les fonds meubles de la Manche occidentale ont permis de recueillir plusieurs fois des échantillons de craie verte ou blanche. Les documents les plus importants sur ce sujet proviennent de dragages dans la « fosse de l'île Vierge », nouvellement découverte [G. Boillot, 1961 ([2])]. A cet endroit, en effet, affleurent des niveaux qui sont recouverts ailleurs, grâce à une échancrure creusée au cours d'une érosion continentale dans la couche horizontale du Crétacé supérieur.

1. *La craie verte glauconieuse.* — La fosse de l'île Vierge est limitée au Nord par un abrupt très raide qui forme par endroits, une falaise de 20 à 30 m de hauteur. La drague s'y accroche facilement, et deux fois le *Pluteus* a réussi à en ramener des éclats rocheux brisés « en place ». Le premier de ces échantillons (n° 1065) [3] est une craie calcarodolomitique, recristallisée et glauconieuse, avec quelques grosses Globigérines très encroûtées. Ce faciès rappelle le cénomanien supérieur mais on n'y trouve aucun Foraminifère caractéristique de l'étage. Il paraît donc appartenir à la base du Turonien, souvent riche en grosses Globigérines comparables à celles trouvées ici. L'autre échantillon, en place également, contient une microfaune d'assez petite dimension, souvent mal conservée, d'âge probablement cénomano-turonien (n° 1056 *bis*) [3].

N° 1 056 *bis*.	N° 1 030 A.
Marssonnella oxycona Reuss.	*Rosalinella linnei* d'Orb. *aff. Rosalinella lapparenti* Br.
Gumbelitria cretacea Cushm.	*Globigerina cretacea* d'Orb.
Globigerina aff. cretacea d'Orb.	*Gumbolina globulosa* Ehrb.
Miliolidæ.	*Spiroplectoïdes rosula* Ehrb.
Alveolina (?) stade jeune.	*Hagenowella elevata* d'Orb.

Ailleurs que dans la fosse de l'île Vierge, nous n'avons retrouvé qu'une seule fois la craie verte, mais dans des conditions très comparables : l'échantillon a été dragué sur la pente nord de la fosse centrale, à l'Ouest de l'îlot d'Aurigny (n° 1030 A) [3]. Il n'était pas en place, mais son faciès est intéressant. Des grains de quartz et de feldspath, plus ou moins arrondis, de tailles très variées, pouvant atteindre 0,5 cm, sont cimentés par un calcaire fin, riche en Bryozoaires et en microfaune. Les Foraminifères indiquent un âge Turonien supérieur ou Sénonien inférieur.

2. *La craie blanche à silex.* — Dans la Manche occidentale, les échantillons de craie blanche sont rares, sans doute à cause de leur fragilité

sous la mer. Généralement, on ne trouve que des silex débarrassés de leur gangue calcaire. Certains échantillons cependant, trouvés au milieu de la fosse de l'île Vierge, ont conservé dans les creux des silex ou à leur surface des restes de craie blanche ou jaune. La roche est toujours très riche en spicules d'Éponges, mais les échantillons diffèrent par l'abondance de la microfaune et des Bryozoaires. Ceux qui sont encore un peu glauconieux sont pratiquement dépourvus de Foraminifères, malgré une assez bonne conservation des spicules (n°s 1056 *b* et 1057) (3). Au contraire, plus la roche est claire, pauvre en glauconie, plus elle contient de Bryozoaires et de microfaune. On peut alors déterminer son âge (n° 1059 et surtout n° 1063) (3), qui est Sénonien inférieur à moyen.

	1063.	1059.	1030 *b*.	952.	949.	851.	691.	275.
Leptodermella sp				+	+		+	
Textularia sp			+	+				
Marssonnella oxycona Reuss	+		+					
Cristellaria sp	+			+		+		
Lagena sphærica Kaufm	+							
Eouvigerina sp			+	+				
Gumbelina globulosa Ehrb	+		+	+	+	+		
Globigerina cretacea d'Orb.	+				+	+		
Rosalinella globigerinoïdes Mar			+				+	
Rosalinella linnei d'Orb		+	+	+				
» *rugosa* Mar			+					
Anomalina monterelensis Mar				+				
Cibicides beaumontiana d'Orb				+				
Cibicides voltziana d'Orb			+	+				+
Globorotalia michiliniana d'Orb					+			

On retrouve dans toute la Manche occidentale des faciès analogues dans des échantillons récoltés en galets (n°s 275 et 691 récoltés parmi les « cailloutis », au large de Roscoff; n°s 851, 949, 952 et 1030 *b*, plus au large) (3). Tout au plus peut-on distinguer les n°s 952 et 1030 *bis*, de beaucoup les plus riches en microfaune et Bryozoaires, qui représentent peut-être un horizon de Sénonien moyen à supérieur.

Conclusion. — On peut donc opposer nettement dans la Manche occidentale deux niveaux de Crétacé supérieur : une craie verte cénomanienne et turonienne, et une craie blanche à silex du Sénonien. C'est la craie blanche qui s'étend sur le littoral breton [J. Bourcart, 1945 *a* et *b*; J. Deunff, 1953; M. J. Graindor et P. Marie, 1959) (2)] et dans la plus grande partie de la Manche. S. Durand attribue au Sénonien supérieur un échantillon de la Manche centrale [*in* W. B. R. King, p. 82 (2)]. Enfin, W. F. Whittard a trouvé des niveaux maestrichtiens et même daniens.

La régression qui a suivi le dépôt de la craie ne s'est donc produite qu'à l'extrême fin du Crétacé.

L'âge du début de la transgression est plus délicat à préciser. On ne connaît pas dans la Manche occidentale de Crétacé inférieur. Mais l'étude des migrations faunistiques a montré que la trouée de la Manche était ouverte dès l'Aptien (W. B. R. King, p. 87) et l'Albien [R. Abrard, 1950, p. 25 ([2])]. La craie verte turonienne de la fosse de l'île Vierge surmonte donc certainement des niveaux plus anciens, et en particulier le Cénomanien, qui a peut-être joué le rôle de niveau perméable sous la craie à l'époque où se creusaient les dépressions karstiques (fosses) de la Manche occidentale. La glauconie elle-même, qui se raréfie régulièrement quand on remonte la série crétacée, doit avoir sa source unique à la base et se retrouver dans les étages plus récents par le jeu des remaniements.

La Manche est donc restée submergée pendant tout le Crétacé moyen et supérieur. Mais à la différence du bassin de Paris, les faciès glauconieux et détritiques se rencontrent jusqu'à la base du Sénonien. C'est là un caractère de « haut-fond » entre l'Atlantique et les bassins de Londres et de Paris, qui se retrouve dans les dépôts lutétiens (G. Boillot et Y. Le Calvez, 1961).

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) Navire de la Station biologique de Roscoff.

(2) R. Abrard, *Mém. Mus. nat. Hist. nat.*, C, I, 1, 1950; G. Boillot, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 156; G. Boillot et Y. Le Calvez, *Rev. Géogr. phys. et Géol. dyn.*, (2), 4, 1961, p. 15-30; J. Bourcart, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 303 et *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1945, p. 195; J. Deunff, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1953, p. 68-69; M. J. Graindor et P. Marie, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, 1959, p. 56-58; W. B. R. King, *Quart. J. Geol. Soc. London*, 110, 1954, p. 77-102; W. F. Whittard, *Proc. Roy. Soc.*, A, 265, 1962, p. 395-406.

(3) Position des stations : 275 : 4°46′35″W, 49°53′10″N; 691 : 4°49′10″W, 49°51′15″N; 851 : 5°20′35″W, 48°30′45″N; 949 : 4°11′0″W, 49°45′5″N; 952 : 4°41′45″W, 49°38′15″N; 1030 : 2°42′40″W, 49°46′20″N; 1056 : 4°42′10″W, 49°01′55″N; 1059 : 4°40′45″W, 49°02′20″N; 1065 : 4°37′35″W, 49°03′15″N (Greenwich).

(*Laboratoire de Géographie physique et de Géologie dynamique, Sorbonne*
et *Bureau de Recherches géologiques et minières,*
74, *rue de la Fédération, Paris.*)

SÉISMOLOGIE. — *Effet de la profondeur ou de l'altitude d'une explosion sur ses signaux séismiques.* Note (*) de M. **Yves Rocard**, transmise par M. Francis Perrin.

Grâce à une loi de dimensions, l'exploitation des résultats de nombreux tirs chimiques et de quelques tirs nucléaires dégage une loi fixant l'amplitude séismique en fonction de l'altitude ou de la profondeur d'une explosion.

Soit W l'énergie dégagée par une explosion, ou du moins la partie mécanique de cette énergie. Une loi de dimensions veut que $W/R^3 = \text{Cte}$ pour un effet physique donné, R étant la distance à laquelle on constate cet effet. Il est normal d'appliquer cette loi aussi à la profondeur d'explosion sous une forme un peu différente : un kilogramme de TNT éclatant à 1 m sous terre produit des effets *entièrement à l'échelle* (échelle 1/10e) de ceux de 1 t à 10 m, à propagation constante avec réception en un même point.

Par cette loi, nous avons systématiquement ramené à 1 kg de TNT éclatant à H mètres d'altitude (dans l'air supposé homogène) ou à H mètres de profondeur (dans la terre supposée de densité uniforme) toutes sortes de données dont nous citerons l'origine sans toutefois en justifier ici le détail, et nous avons obtenu une courbe montrant la variation des effets séismiques en fonction de la profondeur de la source, profondeur réduite au cas de 1 kg d'explosif chimique.

Cette courbe (*figure*) porte en abscisses le facteur multipliant une amplitude séismique (onde P, onde S, onde Rayleigh) observée au loin quand la source explosive s'enfonce à H mètres (en ordonnées) vers le bas ou s'élève à H mètres vers le haut, H étant ramené au cas de 1 kg d'explosif chimique. Expérimentalement, le point le plus mal défini est le point 1 à $H = 0$, soit juste au sol. Ce point a été défini par des expériences sur de petites charges de 5 kg, bien sphériques et demi-encastrées au sol, leur centre étant dans le plan de la surface. Une très petite élévation de la charge par rapport à ce point nous fait passer tout de suite en altitude, où l'on voit que, curieusement, jusqu'à $H = 10$ m au moins, la courbe ne diffère guère d'une verticale $A = 1/2$: tel est l'effet, un peu inattendu quoique déjà connu des professionnels de la prospection séismique, de l'altitude d'une explosion sur ses ondes séismiques. On s'explique malgré tout cet effet en notant que si la charge s'élève, l'onde de choc plus molle, attaque cependant une surface plus grande du sol pendant plus longtemps. Le fait que les séismographes au loin n'enregistrent que la limite basse fréquence du spectre joue aussi un rôle ici.

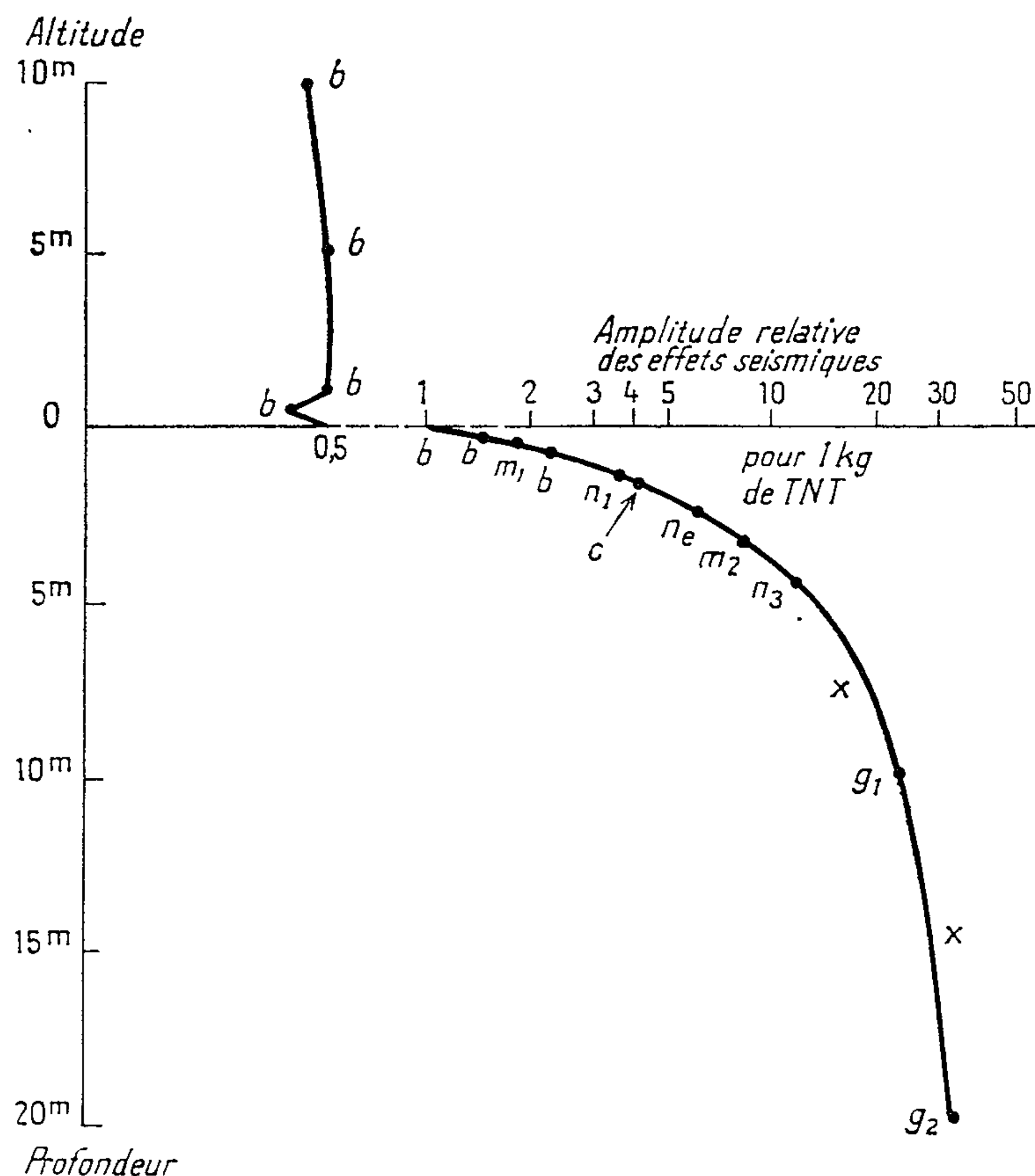
Si maintenant on enterre la charge, l'effet séismique augmente beaucoup. Un point intéressant est réalisé par des explosions justes « contenues » —

n'envoyant pas de jet de terre en l'air — ce point se situe à peu près en C et presque toutes les explosions nucléaires, ayant eu ce caractère juste contenu, nous redonnent des points voisins de C.

A des profondeurs beaucoup plus grandes, les seules expériences sont des explosions sous-marines enregistrées au loin. Elles donnent quelques points qui définissent la courbe à droite de C.

Les données utilisées ont la provenance suivante :

Points *b* : nombreux tirs de petites charges à Bourges dont nous sommes redevables au Laboratoire Central de l'Armement. Amplitudes à 5 km.



Points m_1 et m_2 : fortes explosions à Ouistreham par 5 m d'eau (travaux publics) et à Brest par 25 m d'eau (mine sous-marine). Amplitude à 110 et 300 km.

Points n_1, n_2 et n_3 : explosions nucléaires américaines *Logan* (5 kt), *Blanca* (19 kt), *Neptune* et *Tamalpais* couplées (n_1 et n_2, n_1 et n_3), amplitudes prises sur les documents américains.

Points g_1 et g_2 : une grenade sous-marine britannique à 50 m de profondeur, une grenade semblable française à 100 m. Amplitudes à 160-190 km.

Quant à la construction de la courbe, tous les points *b* se relient entre eux de manière évidente, cependant nous avons utilisé les phases (S ou R) donnant l'amplitude maximale. Les autres points ont toujours été utilisés *par couples* : ainsi, m_1 et m_2 sont des amplitudes ramenées à la même distance de réception (peut-être 300 km) par une loi $W/R^3 = \text{Cte}$. Ayant ces amplitudes pour le même W et le même R, elles ne dépendent plus que de la profondeur. Nous plaçons alors m_1 sur la courbe, puis m_2 dans le rapport mesuré. La courbe est alors prolongée jusqu'à m_2. De même pour les deux couples nucléaires *Logan* et *Blanca*, *Neptune et Tamalpais*, de même pour les points de grenades g_1 et g_2. Cette manière de procéder à l'avantage d'éliminer toutes variations venant des différences d'appareillage employé pour des couples très différents.

D'autres points, non utilisés, se placent assez bien sur la courbe. Par exemple, interprétant L. *Grinda* (1), 1 kg d'explosif à 16,50 m sous l'eau donne deux fois le signal à 6,50 m seulement, (points marqués d'une croix), ce qui est d'accord avec ce que nous obtenons. Les explosions nucléaires aériennes donnent aussi une accumulation de points indiscernables sur la courbe mais bien placés.

Les mesures *b*, les mesures g_1 et g_2, rendues possibles grâce au Laboratoire Central d'Armement et à la Marine, sont dues au Service de Détection du Commissariat à l'Énergie Atomique (M[lle] Beaufils, MM. Courtine, et Perigaud).

Sans nous dissimuler l'importance et la complexité des difficultés à surmonter pour une théorie complète de l'effet de la profondeur d'une explosion sur ses effets séismiques, nous avons cru utile de faire connaître les résultats rassemblés sur la figure, sous une forme qui permet l'appréciation des tirs nécessaires pour obtenir un effet séismique donné.

Précisons encore que la loi représentée par notre courbe ne s'applique en profondeur qu'aux cas où la charge n'est pas tirée dans une structure appelant notoirement des résonances ou des interférences.

(*) Séance du 12 mars 1962.

(1) *Bolletino di geof. Teor. e Appl.*, 1, 1959, p. 161.

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur l'origine des eaux de surface au Sud d'Ivice (Méditerranée occidentale).* Note (*) de Mme **Jacqueline Denamur-Gennesseaux**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Nous avons vu, dans une Note précédente (1), que, pendant les mois de juillet et août, la région prolongeant la mer d'Alboran au Sud-Ouest des îles Baléares, était partagée en deux zones hydrologiques nettement distinctes, l'une étant occupée par le flot atlantique (zone I), l'autre par une masse d'eau dont l'origine et la circulation restait à préciser (zone II) (*fig.*).

Un examen des diagrammes T/S couvrant cette zone II montre que si, à partir d'une profondeur de 75 à 100 m, toutes les courbes convergent en un faisceau serré de faible dispersion (sur l'isopycne $\sigma_t = 28{,}80$, les salinités se groupent toutes autour de 38,15), il n'en est pas de même pour la couche supérieure sur laquelle nous pouvons faire quelques remarques.

La répartition et l'aspect des courbes T/S prouvent que cette zone II est, d'une façon générale, une zone de mélange entre le flot atlantique qui a gardé toute son individualité, et l'eau venant de la mer catalane par le canal d'Ivice. Mais si les courbes représentatives des stations 713, 714, 716, 710, 711, 701 et 702 forment un faisceau très étroit indiquant une identité de nature, nous remarquons que les stations 715 et 709 s'en détachent nettement dans leurs 20 premiers mètres, ainsi que les points figuratifs des prélèvements de surface effectués par le paquebot *Ville de Tunis*. Il existe en effet, en 715 et 709, une eau plus salée dont la température élevée interdit d'en faire une remontée d'eau sous-jacente. La répartition des salinités et des températures fait plutôt penser à une eau d'origine catalane.

Il semble donc qu'en juillet et août une langue d'eau salée et chaude s'étale à la sortie du canal d'Ivice, en direction de 715, 691, 602, 690 et 709. Elle se prolonge vers le Sud en repoussant devant elle l'eau atlantique qui normalement devrait occuper tout le Sud des îles Baléares.

Il est évident (et les calculs dynamiques le prouvent) que cette eau qui descend est, au fur et à mesure de son arrivée, recyclée par le courant atlantique.

Nous remarquons également :

— qu'à la station 715, cette langue d'eau catalane disparaît entre 20 et 30 m pour faire place à une eau ayant toutes les caractéristiques de l'eau de mélange;

— qu'à la station 713, au contraire, elle apparaît plus fermement vers 35 m;

— et qu'enfin, elle maintient sa présence en 709, perturbant ainsi par une digitation le flot atlantique remontant vers les îles Baléares.

Il semble donc que la pénétration vers le Sud de cette langue catalane perde de son importance avec la profondeur, avec en même temps, un étalement plus accentué vers la côte d'Espagne (ligne pointillée sur la figure).

Notons enfin que les résultats obtenus en juillet et août ne nous ont pas permis de retrouver dans cette région la zone de remontée des eaux profondes signalée, en juin, par J. Furnestin ([2]).

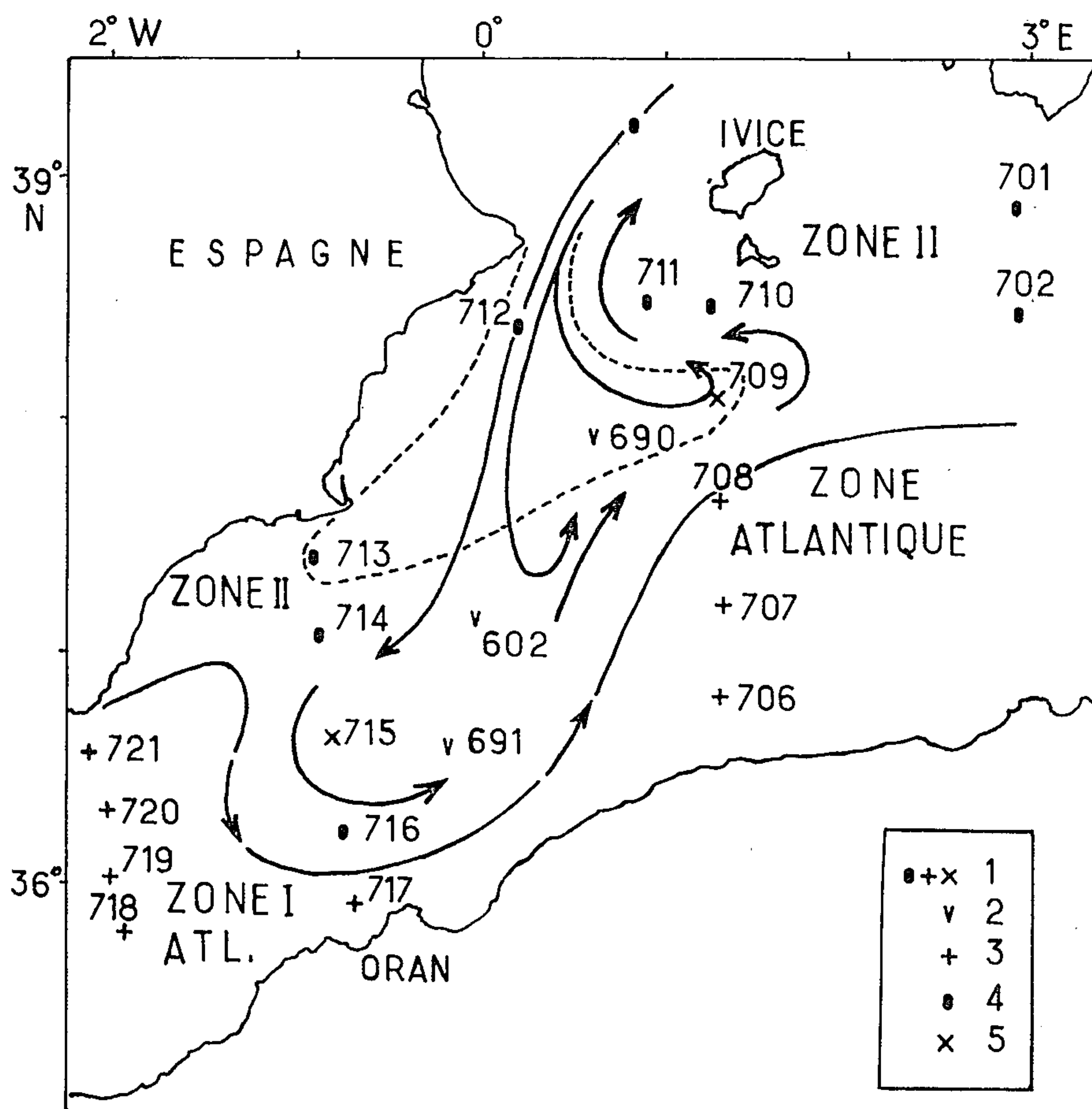


Fig. 1.
1, campagne du Passeur du Printemps (C. R. E. O.);
2, prélèvements d'eaux du *Ville de Tunis*;
3, eau atlantique; 4, eau de mélange; 5, eau catalane.

(*) Séance du 19 mars 1962.

([1]) J. DENAMUR-GENNESSEAUX, *Travaux du C. R. E. O.*, III, 4, 1960.

([2]) J. FURNESTIN, *Trav. Inst. des Pêches Mar.*, 24, fasc. 1, 1960.

(*Laboratoire de Géographie physique*
et *Station Océanographique de Villefranche-sur-Mer.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Les canyons de la baie des Anges, leur remplissage sédimentaire et leur rôle dans la sédimentation profonde.* Note de M. **Maurice Gennesseaux**, présentée par M. Jacques Bourcart.

La baie des Anges est entaillée par deux canyons sous-marins prolongeant directement deux fleuves côtiers (le Var et le Paillon). 20 carottages et 60 dragages nous ont permis de dresser cette carte des faciès sédimentaires dont les limites ne peuvent cependant être données avec certitude. Nous pouvons toutefois en dégager les caractères certains suivants :

1° les vallées sous-marines du Var et du Paillon sont entièrement taillées dans les vases quaternaires anciennes et plaisanciennes (vases bleues pyriteuses fortement compactées). Elles affleurent sur les pentes les plus fortes (1);

2° la partie amont des canyons sous-marins du Var et de la Cagne est creusée dans des dépôts deltaïques récents du Var (vase, sables et galets). Du fait de leur pente très vive, supérieure à 20 %, c'est une zone particulièrement favorable à la création de courants de turbidité (2).

3° en-dessous de 700 m, tous les dragages et carottages, à l'exception d'un seul, ont rapporté des galets parfois volumineux, sans trace d'une autre couverture;

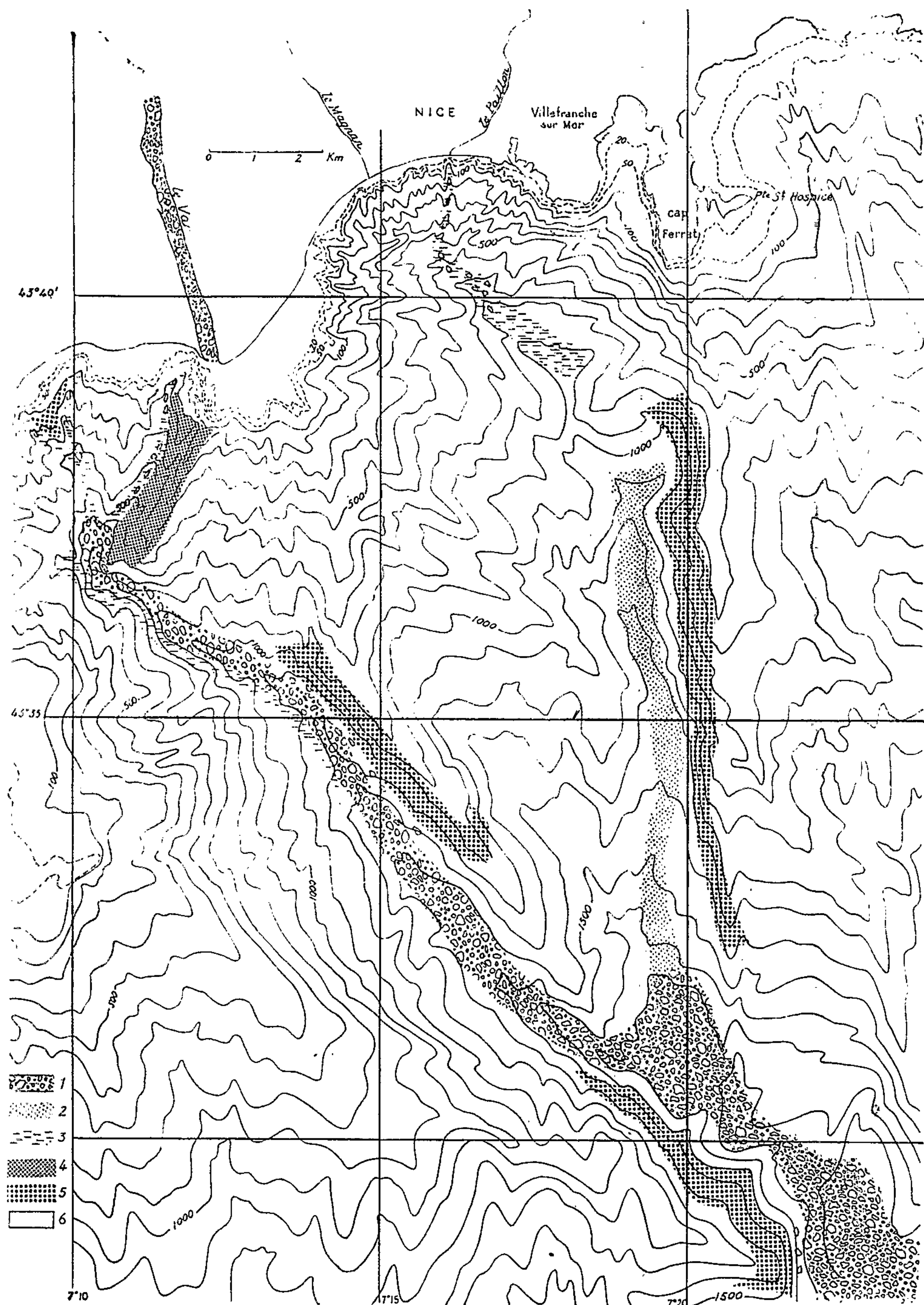
4° les dépôts de pente sont constitués, en maints endroits, de vase à très nombreuses intercalations sableuses. Ils contiennent parfois des galets épars jusqu'à plus de 100 m au-dessus du lit;

5° la tête de canyon du Paillon présente des caractères identiques à celle du Var. Cependant, vers 700 m, le lit est comblé par des vases fines contenant des éléments de l'herbier. En dessous de 1 000 m, des coulées de sables superposées occupent tout le chenal. Au voisinage du confluent du Var sous-marin, les dépôts de galets très abondants appartiendraient à un ancien canyon du Var, passant à l'Est de l'éperon médian pliocène de la baie des Anges.

L'absence de plateau continental, la pente très vive du Var sous-marin et la très faible teneur en fraction grossière des vases des interfluves indiquent que les transports des sables terrigènes par écoulement simple ou courants de turbidité sont canalisés par le canyon et ne peuvent se sédimenter que sur le glacis et dans la plaine abyssale. Leur faible contenu en faune benthique peu profonde est la preuve d'un séjour toujours très bref dans les têtes de canyons.

La vallée sous-marine du Paillon joue un rôle plus modeste dans le transport des sédiments grossiers vers le large. L'apport provient en majorité du Var, par cheminement côtier des sables sous l'action des

houles obliques. Leur accumulation dans le canyon déterminerait, par éboulement, des déplacements beaucoup plus sporadiques et rares.



Répartition des sédiments dans la baie des Anges (Nice).
Levé topographique de J. Bourcart.

1, sables et galets très abondants; 2, sables terrigènes et graviers; 3, vase, sables et galets; 4, vase sableuse noirâtre du delta du Var; 5, affleurements de vases anciennes; 6, vases actuelles.

L'abondance de galets dans le chenal du canyon du Var et la présence de ces mêmes galets sur les pentes ne peuvent être rapportées à des courants de turbidité actuels.

(1) M. GENNESSEAUX et Y. LE CALVEZ, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2064.
(2) M. GENNESSEAUX, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2038.

(*Station Océanographique de Villefranche-sur-Mer*
et *Laboratoire de Géographie physique, Faculté des Sciences.*)

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Sur la radioactivité artificielle de l'air et des précipitations.* Note (*) de M. **Hubert Garrigue**, transmise par M. Auguste Rousset.

Résumé des résultats obtenus à l'Observatoire du sommet du Puy de Dôme, de 1951 à 1962.

Un certain nombre d'échantillons anciens de résidus de précipitations ayant été conservés, leur activité actuelle est comparée à leur activité initiale (tableau I).

Tableau I.

Mesures sur des échantillons anciens.

(Activité exprimée en curies par litre de précipitation ou par centimètre carré de surface.)

Date.	Prélèvement.	Période début.	Activité initiale.	Activité au 10 mars 1962.
2 févr. 1955.....	2 kg givre	-	-	$6,5.10^{-11}$ C/l
8 avril 1957.....	1 »	-	$2,0.10^{-9}$ C/l	$5,2.10^{-10}$ »
19 mai »	2 kg neige	4 mois	$1,0.10^{-9}$ »	$4,0.10^{-10}$ »
26 » »	0,5 kg pluie	4 »	$5,0.10^{-10}$ »	0
30 » »	2 »	6 »	$2,5.10^{-9}$ »	$4,0.10^{-10}$ »
9 juin »	3 »	3 »	$1,0.10^{-10}$ »	0
20 févr. 1958.....	1 kg givre	8 jours	$1,0.10^{-9}$ »	0
19 mars »	1 »	8 »	$1,0.10^{-10}$ »	0
15 avril »	2 »	3 mois	$1,0.10^{-8}$ »	$3,2.10^{-10}$ »
16 » »	Eau citerne (Observatoire)	1 »	$1,0.10^{-9}$ »	0
17 juillet 1959.....	Point écoulement au sol	15 »	$1,1.10^{-9}$ C/cm²	$4,0.10^{-10}$ C/cm²
16 déc. »	Id.	-	$0,5.10^{-9}$ »	$1,3.10^{-10}$ »

Pour les échantillons de 1951, 1955 et 1956, où l'on n'a trouvé aucune activité restante, on a procédé à leur réunion dans deux coupelles de 20 mm de diamètre. L'une de ces coupelles contient les résidus des prélèvements des 20 novembre 1951 (7 kg neige), 21 février 1955 (3 kg neige), 25 février 1955 (4 kg givre), 27 février 1955 (2 kg givre), 5 mars 1955 (5 kg neige).

L'autre contient ceux des 5 juin 1956 (1 kg pluie), 8 juin 1956 (3,5 kg neige), 18 juillet 1956 (1 kg pluie). L'analyse de ces coupelles, avec l'appareillage en usage actuellement, n'a révélé aucune activité décelable.

On peut comparer ces résultats aux résultats récents obtenus depuis le mois de novembre 1961 et reportés dans le tableau II.

Parallèlement, on a poursuivi le prélèvement en vol à basse altitude des impuretés en suspension dans l'air, par fixation sur un grillage placé

frontalement dans le vent relatif de l'aéronef. Ce grillage est fait de fils métalliques de 0,2 mm de diamètre, croisés à angle droit, au pas de 1,9 mm (trous carrés de 1,7 mm de côté) et enduit d'adhésif.

TABLEAU II.

Mesures sur des échantillons récents.

(Activité exprimée en curies par litre de précipitation.)

Date.	Prélèvement.	Période début.	Activité initiale.	Activité au 10 mars 1962.
14 nov. 1961	1,5 kg neige	10 jours	9.10^{-9}	$9,5.10^{-10}$
15 » »	1 kg givre	13 »	$1,6.10^{-8}$	$1,0.10^{-9}$
29 » »	0,5 »	30 »	1,8 »	4,0 »
6 déc. »	0,2 kg neige	40 »	1,7 »	4,5 »
6 janv. 1962	0,5 kg givre	Sup. à 2 mois	3,4 »	$2,2.10^{-8}$
11 » »	1 kg neige	–	1,3 »	–
8 févr. »	1 kg givre	Sup. à 1 mois	$5,2.10^{-9}$	$3,0.10^{-9}$
21 » »	1 kg neige	–	1,3 »	–
23 » »	1 kg givre	2,5 jours	3.10^{-8}	2.10^{-8}
26 » »	1 kg neige	Longue	9.10^{-10}	–
1ᵉʳ mars »	1 kg givre	»	$1,4.10^{-8}$	–
5 » »	5 »	»	1,3 »	–

TABLEAU III.

Mesures sur des grillages exposés en vol.

Date.	Activité initiale.	Activité au 10 mars 1962.
5 nov. 1961	$3,2.10^{-10}$	–
13 » »	8,4 »	–
5 à 22 nov. 1961	$4,0.10^{-10}$ le 28 novembre 1961	$0,9.10^{-10}$
18 et 19 janv. 1962	$1,0.10^{-10}$	–
18 févr. 1962	2,5 »	–
25 » »	4,0 »	$4,0.10^{-10}$

Les valeurs du tableau III représentent l'activité exprimée en curies par centimètre carré de grillage, pour une vitesse d'opération de 100 à 130 km/h et pour une durée de vol de 1 h.

De la comparaison de ces résultats on peut tirer les conclusions suivantes. Quelques échantillons anciens de résidus de précipitations (1959, 1958 et 1957) accusent encore une nette radioactivité β de valeurs 2 à 30 fois moindres que l'intensité de début. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles des maximums observés ultérieurement, avant la recrudescence actuelle. Il semble donc qu'on puisse en déduire que la « réserve stratosphérique » a une durée propre, longue — indépendamment de la décroissance radioactive — de l'ordre de plusieurs années.

Enfin, la recrudescence depuis la fin de l'année 1961, donne des valeurs d'activité qui paraissent devoir dépasser, à longue échéance, celles des années 1957 à 1959.

(*) Séance du 19 mars 1962.

(Observatoire du Sommet du Puy de Dôme, Orcines, Puy-de-Dôme.)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de l'infrastructure plastidiale d'un mutant chlorophyllien du* Chlorella vulgaris. Note (*) de M[lle] **Marcelle Lefort**, présentée par M. Roger Heim.

Nous avons abordé l'étude électromicroscopique de certains mutants chlorophylliens du *Chlorella vulgaris* obtenus par H. Claes (1) après irradiation aux rayons X (2).

Les aspects biochimiques de ces mutants ont été décrits par H. Claes (2). Rappelons seulement qu'ils sont caractérisés par un blocage plus ou moins important de la synthèse des chlorophylles et une déviation de celle des caroténoïdes. Nous avons particulièrement étudié la lignée 5/520 qui peut être hétéro- ou autotrophe et dont les quantités et les types de pigments diffèrent considérablement selon qu'on choisit l'un ou l'autre mode de vie. Tandis qu'à la lumière, le mutant 5/520 se comporte comme la souche normale pour la synthèse de la chlorophylle et des xanthophylles, à l'obscurité ce mutant est incapable de photosynthèse; on observe, en outre, l'apparition de caroténoïdes plus saturés, apparemment accumulés parce que la mutation a entraîné un arrêt dans la chaîne de réactions menant à la synthèse des pigments normaux du type sauvage [H. Claes, 1954 (2)].

Partant de ce matériel particulièrement bien connu du point de vue biochimique, nous avons essayé de préciser l'infrastructure des chloroplastes en fonction des conditions de culture.

A l'obscurité, cette lignée mutante de *Chlorella* se comportant comme un organisme hétérotrophe, est cultivée sur milieu synthétique glucosé. L'aspect cytologique des chloroplastes correspond aux figures 1, 2, 3 de la planche I, et il est résumé par le schéma 1 *a*. Du chloroplaste on ne distingue bien souvent que la membrane plastidiale double (*Me. Pl.*) limitant une matrix généralement presque aussi dense que le cytoplasme, au sein de laquelle se différencient quelques vésicules (*Ve.*, *fig.* 2 et 3). Celles-ci, parfois dispersées, mais généralement groupées en chaînette paraissent devenir coalescentes en certains points et former de courtes membranes doubles (*fig.* 1, 2 et 3). Il arrive souvent que les lamelles gardent encore un aspect vésiculaire comme on peut l'observer dans les plastes de la figure 2 (flèche), ou bien comme dans la figure 1, former déjà des feuillets parallèles dans une région du plaste, tandis que le reste de la matrix reste non structurée. On notera la présence de très nombreux globules lipidiques (*Gl. l.*, *fig.* 1).

Si la culture de ce mutant à l'obscurité est mise, préalablement à la fixation, 1 h à la lumière (2 000 lx environ), l'infrastructure des plastes correspond généralement à la figure 6. Le volume plastidial est envahi par des vésicules de taille importante dont certaines se résolvent déjà en lamelles. Il est possible d'observer tous les stades de formation des lamelles doubles à partir des vésicules. Certaines d'entre elles forment un double disque (*fig.* 6 et 8, *sch.* 1 *b*) dont la structure est désormais classi-

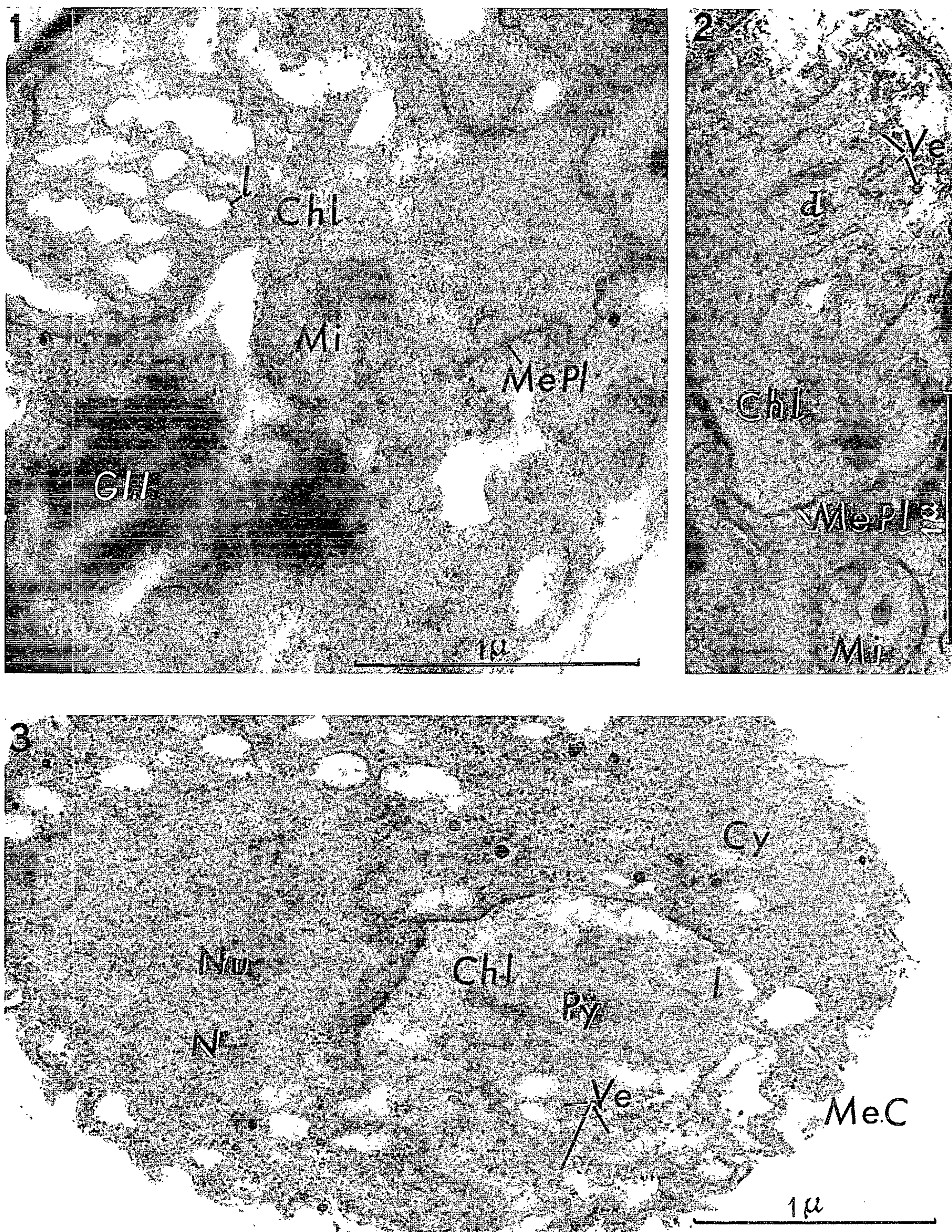
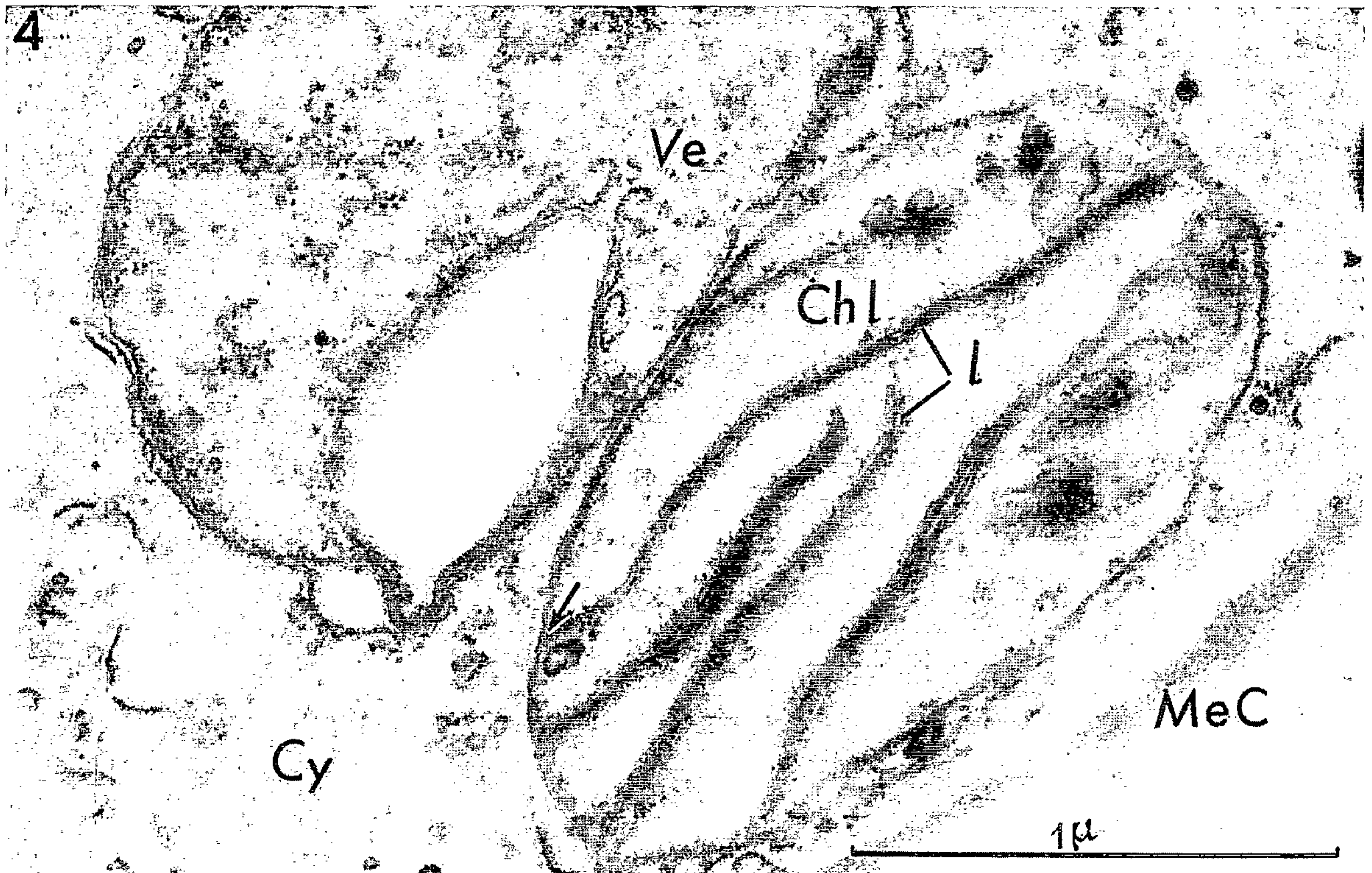


Fig. 1. — Mutant à l'obscurité. Le chloroplaste *Chl.* limité par une membrane double *Me. Pl.* renferme une matrix granuleuse, des vésicules ou de rares lamelles *l.*

Fig. 2. — De nombreuses petites vésicules isolées ou en collier de perles (*Ve*) ont déjà donné naissance à de courtes lamelles doubles. Celles-ci par invagination forment parfois un disque *d.*

Fig. 3. — Noyau *N.* avec son nucléole *Nu.* et dans le chloroplaste *Chl*, les vésicules *Ve* commencent à former des lamelles doubles *l.* au niveau desquelles on devine une condensation de substances granuleuses *Py.* ébauche du futur pyrénoïde.



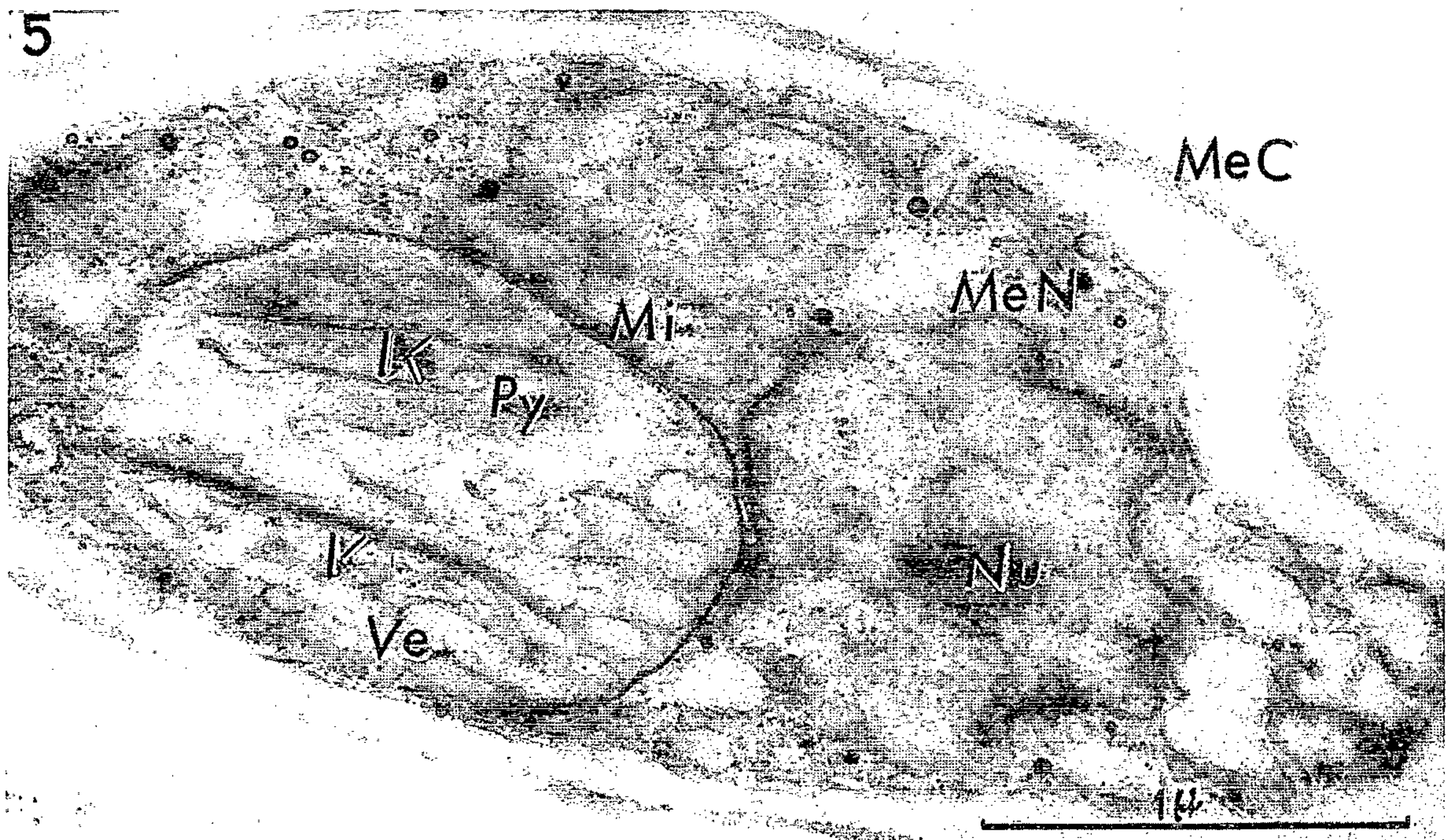


Fig. 4. — Mutant 5/520 8 h à la lumière. Les vésicules ont disparu et les premières lamelles *l.* peuvent être simples ou déjà redupliquées.

Fig. 5. — 8 h à la lumière autour des deux lamelles doubles *l.* on distingue nettement une zone granuleuse et dense *Py.* première étape de la formation du pyrénoïde.

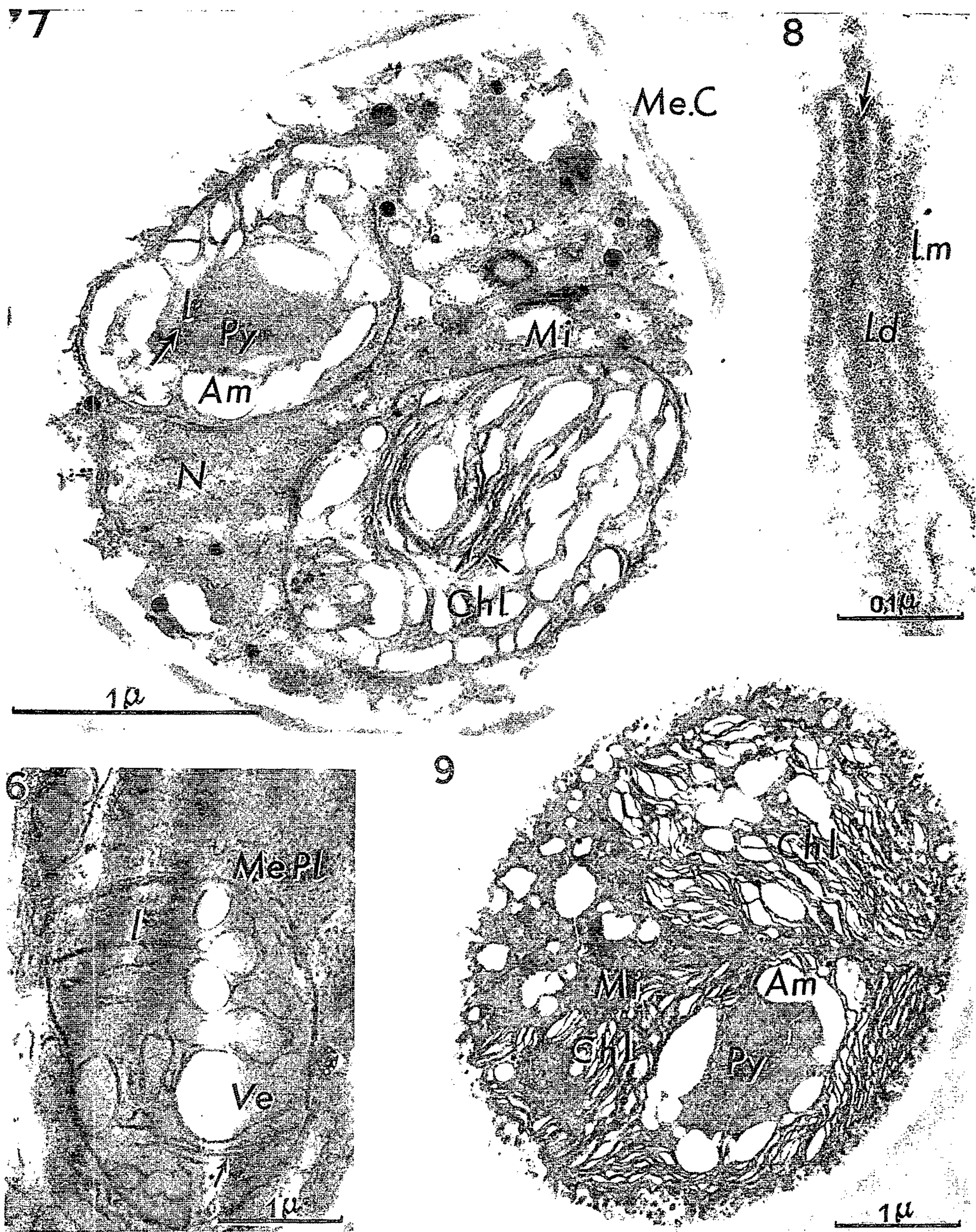


Fig. 6. — 1 h à la lumière. Fusion des vésicules *Ve.* donnant naissance aux premières lamelles doubles *l.*

Fig. 7. — 48 h à la lumière. Zone du pyrénoïde *Py.* différenciée avec grains d'amidon *Am.* disposés en couronne.

Fig. 8. — Par invagination d'une lamelle double, formation d'un élément triple, ou granum, composé d'un disque central *ld.* d'épaisseur double des deux feuillets latéraux *l. m.*

Fig. 9. — 48 h à la lumière. Noter l'abondance des lamelles et l'achèvement de la constitution du pyrénoïde *Py.*



Fig. 10 (G × 60 000). — Mutant 5/520 cultivé à la lumière. Cette cellule photosynthétise normalement la chlorophylle et les xanthophylles, elle contient un chloroplaste lamellé composé de couches à doubles disques *d*. Ce système plastidial est relié au pyrénoïde *Py*. par des lamelles doubles *l*. Les grains d'amidon *Am*. sont déposés autour de la masse granuleuse du pyrénoïde.

que et se compose de deux lamelles fines pariétales et d'une lamelle double centrale. La figure 8 illustre clairement ce premier stade de reduplication lamellaire.

Ce même mutant éclairé 8 h avant fixation possède des chloroplastes dont la structure interne correspond aux électromicrophotographies des figures 4 et 5. Les vésicules disparaissent peu à peu. Les lamelles formées au cours de ces quelques heures de culture à la lumière s'orientent parallèlement entre elles et selon le plus grand axe du chloroplaste. Elles sont simples ou déjà plusieurs fois redupliquées. Il arrive qu'on puisse, à ce stade, observer de gros grains d'amidon (*sch.* 1 *c*). Enfin, pour les éléments

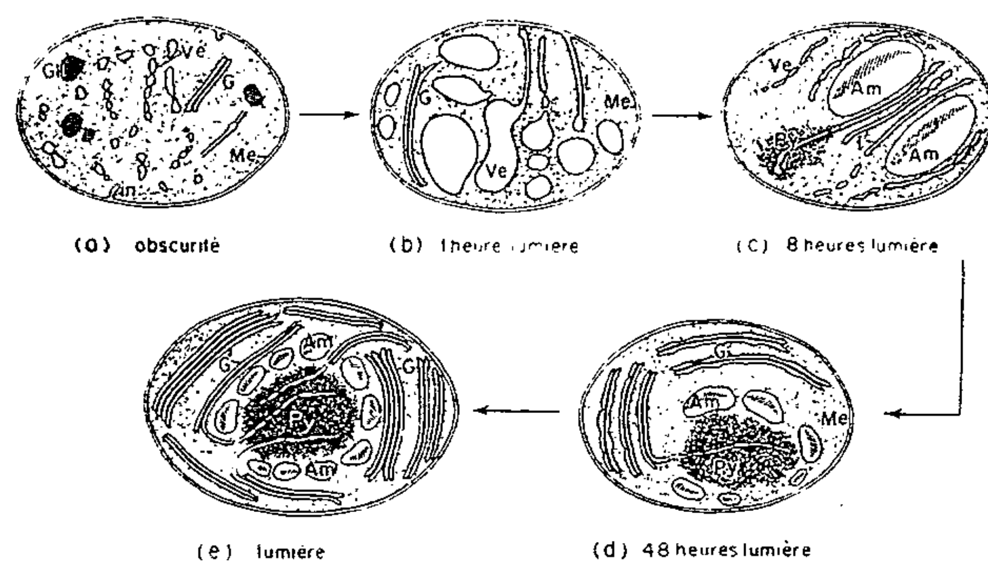


Schéma 1. — Différentes étapes de la reconstitution du système lamellaire du chloroplaste du mutant 5/520 du *Chlorella vulgaris* sous l'influence de la lumière.

où la différenciation plastidiale est la plus avancée, on peut distinguer, au niveau de lamelles doubles (*l.*, *fig.* 5), une condensation granuleuse électroniquement plus dense que le reste de la matrix du chloroplaste (*Py.*, *fig.* 5) : c'est la première ébauche de la zone du pyrénoïde.

Si l'on étudie alors des cellules provenant de cultures à l'obscurité, remises 48 h à la lumière, les changements de l'infrastructure plastidiale sont considérables (*fig.* 7 et 9, *sch.* 1 *d*). Les lamelles sont toutes au moins triples avec la structure décrite précédemment, à savoir un feuillet central deux fois plus épais que les lamelles marginales. Ces lamelles peuvent être très nombreuses, jusqu'à envahir complètement le volume du chloroplaste (*fig.* 9) entre lesquelles sont répartis les grains d'amidon. Ceux-ci peuvent être déposés en couronne autour d'une zone maintenant très dense, traversée seulement par quelques lamelles doubles et dont l'ensemble constitue le pyrénoïde (*Py.*, *fig.* 8 et 9). Ce mutant du *Chlorella vulgaris* cultivé à l'obscurité et remis seulement 48 h à la lumière, diffère bien peu, dans ses principaux aspects, d'une culture à la lumière en condition autotrophe.

Dans ce cas, les cellules photosynthétisent normalement et la composition pigmentaire est exactement la même que celle d'une lignée sauvage du *Chlorella*. La figure 10 représente l'infrastructure cellulaire du mutant 5/520 placé dans ces conditions. Occupant environ la moitié de

la cellule, le chloroplaste est essentiellement formé de feuillets épais doubles ou disques (*d.*, *fig.* 10) et de feuillets minces toujours latéraux. L'ensemble d'un ou plusieurs disques et de deux lamelles marginales fines formant une couche élémentaire est tout à fait comparable à un granum de Plante supérieure. On doit remarquer que le système de duplication des lamelles, illustré par la figure 8, est le même chez le *Chlorella* que chez toutes les Plantes supérieures. On sait qu'on peut appeler granum la reduplication simple ou répétée, en un point privilégié d'une première lamelle double, formant un ensemble composé de feuillets médians d'une épaisseur sensiblement double des feuillets latéraux [Lefort, 1957 (3)]. Entre ces zones de grana, subsistent, chez les Plantes supérieures, des lamelles simples couplées dites intergrana. Cette différenciation en zones de grana et d'intergrana n'apparaît pas chez *Chlorella*. Le système de reduplication, illustré par la figure 8, est bien le même que chez les Plantes supérieures mais il affecte toute la longueur de la couche lamellaire et n'a lieu qu'un petit nombre de fois. Le système lamellaire plastidial est donc composé de couches parallèles, sans différenciation en lamelles intergrana.

Les chloroplastes, chez la plupart des Algues, se divisent par bipartition; les étapes de la différenciation du système lamellaire plastidial n'avaient pas encore pu être observées. Elles apparaissent, d'après l'étude de ce mutant du *Chlorella vulgaris* tout à fait homologues à celles notées pour la différenciation des chloroplastes dans les méristèmes des Végétaux supérieurs. De plus, le blocage de la synthèse chlorophyllienne entraîne, chez le *Chlorella*, les mêmes modifications plastidiales que pour les Plantes supérieures [Lefort, 1959 (3)].

Les électromicrographies des divers stades de reconstitution du système lamellaire chez ce mutant ont permis, en outre, de démontrer que celui-ci était relié à une zone dense, granuleuse, par l'intermédiaire de lamelles doubles. Cette zone différenciée du chloroplaste, dite pyrénoïde, est formée comme nous l'avons vu, par condensation de matériaux amorphes, composés surtout de protéines basiques, autour des premières lamelles doubles édifiées dans le chloroplaste.

En conclusion : Ce mutant chlorophyllien du *Chlorella vulgaris* hétérotrophe à l'obscurité, autotrophe à la lumière constitue un remarquable matériel pour l'étude des diverses étapes de formation du système lamellaire dans la chloroplaste et de l'édification du pyrénoïde. Il nous a permis, en outre, de confirmer la corrélation étroite entre la synthèse des pigments chlorophylliens et la structure lamellaire complexe du chloroplaste.

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) Étude commencée dans le laboratoire du Professeur Heitz à Tübingen.

(2) H. Claes, *Z. Naturf.*, 9 *b*, 1954, p. 7; 11 *b*, 1956, p. 5; 12 *b*, 1957, p. 6; 13 *b*, 1958, p. 4.

(3) M. Lefort, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2957; *Rev. Cytol. et Biol. végét.*, 20, nos 1 et 2, 1959.

(*Institut de Botanique de la Faculté des Sciences-Orsay.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les conditions optimales d'action de l'arginase d'*Aspidium aculeatum *Sw.* Note de M[lle] **Pierrette Baldy**, présentée par M. Raoul Combes.

Dans les conditions expérimentales retenues ($t = 43°$, durée d'action : 1 h), l'arginase des feuilles d'*Aspidium aculeatum* Sw. présente un maximum d'activité à pH 10,3 pour une concentration en L (+)-arginine de 0,4 M. L'étude des caractéristiques de l'enzyme a permis de définir l'unité d'activité et la valeur arginasiques applicables au matériel étudié.

Avec Y. Guitton j'ai montré, dans une communication antérieure [1] que l'arginase était largement répandue chez les Ptéridophytes et plus particulièrement chez les Filicinæ. Dans cette Note je me propose de préciser les conditions optimales d'action de l'enzyme et de définir une unité d'activité en vue de recherches ultérieures. Comme matériel j'ai choisi, parmi les Fougères, l'espèce *Aspidium aculeatum* Sw. qui présente la plus grande activité. Les feuilles, séchées sous vide et réduites en poudre, constituent la source d'enzyme. Le dosage de l'urée engendrée par hydrolyse enzymatique de l'arginine a été effectué par la méthode de R. Fosse [2]; les résultats sont exprimés en micromoles d'urée.

L'examen de la figure 1 fait apparaître que pour des concentrations croissantes en arginine l'activité enzymatique augmente jusqu'à une teneur en substrat de 0,285 M. A partir de cette valeur la quantité d'urée formée reste constante et indépendante de la concentration en arginine [3].

L'étude de l'influence de la température (*fig.* 2) montre qu'il existe une zone optimale d'action (43 à 48°); ensuite l'activité décroît rapidement et tend à s'annuler vers 60°.

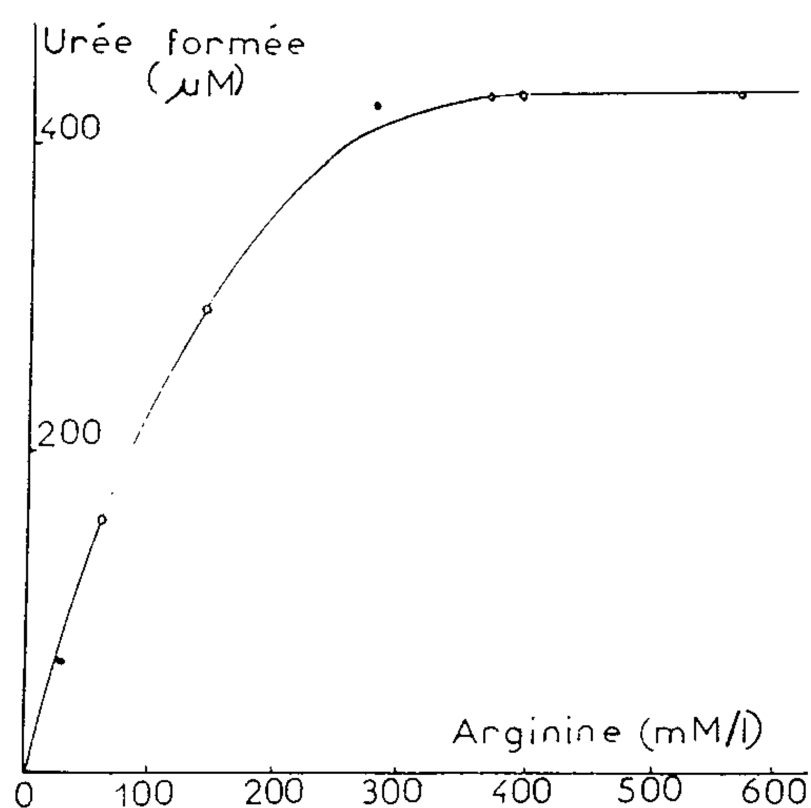


Fig. 1.

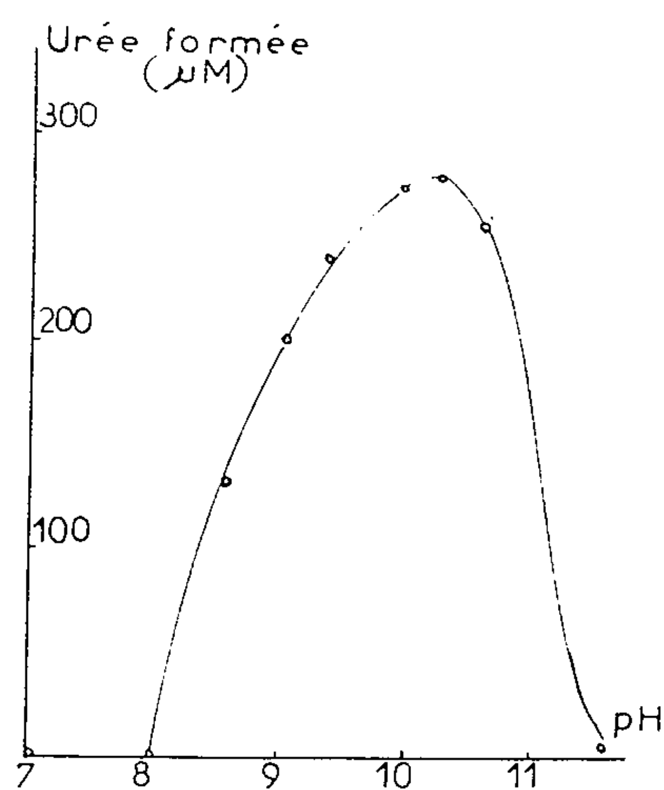


Fig. 3.

Fig. 1. — Matériel végétal : 150 mg; t : 43°C; pH 9,5; durée : 1 h.

Fig. 3. — Matériel végétal : 50 mg; t : 43°C; arginine : 0,4 M; durée : 1 h.

L'hydrolyse enzymatique de l'aminoacide n'est possible que dans un domaine restreint de l'échelle des pH : de 8,50 à 11, et présente un optimum pour pH 10,3 (*fig.* 3). On retrouve ces caractéristiques dans le cas de l'arginase de *Pinus pinea* L. (activité de pH 8,5 à 10,5, optimum à

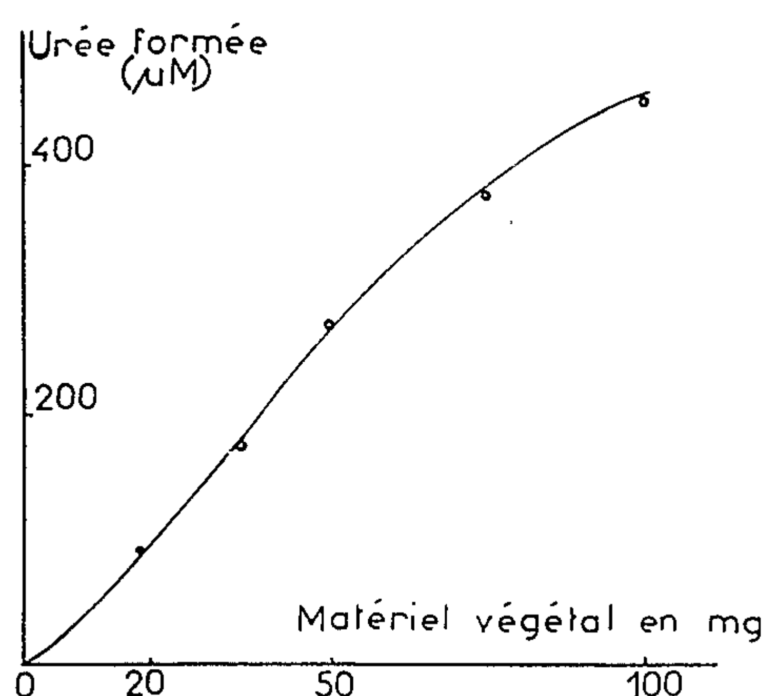


Fig. 2.

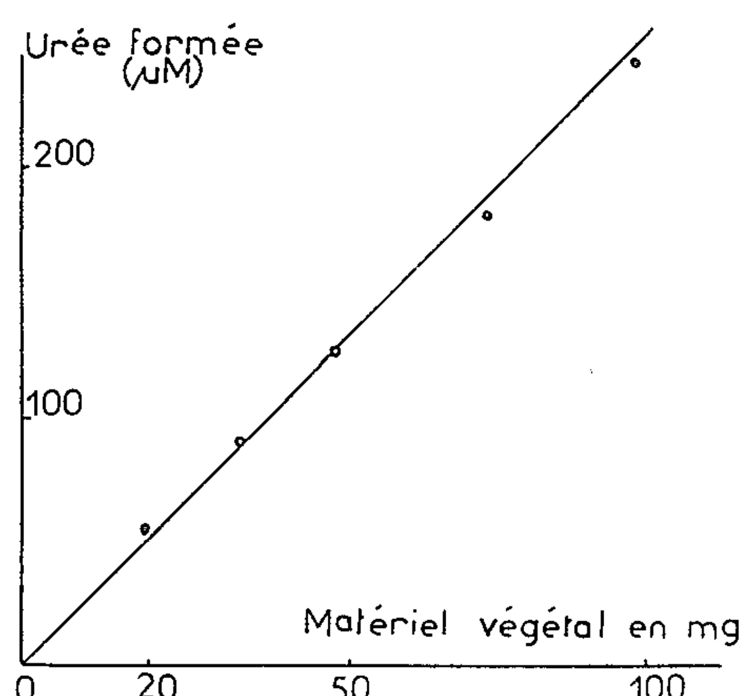


Fig. 6.

Fig. 2. — Matériel végétal : 50 mg; arginine : 0,4 M; pH 9,5; durée : 1 h.
Fig. 6. — Matériel végétal : 50 mg; arginine : 0,4 M; pH 10; t : 43°C.

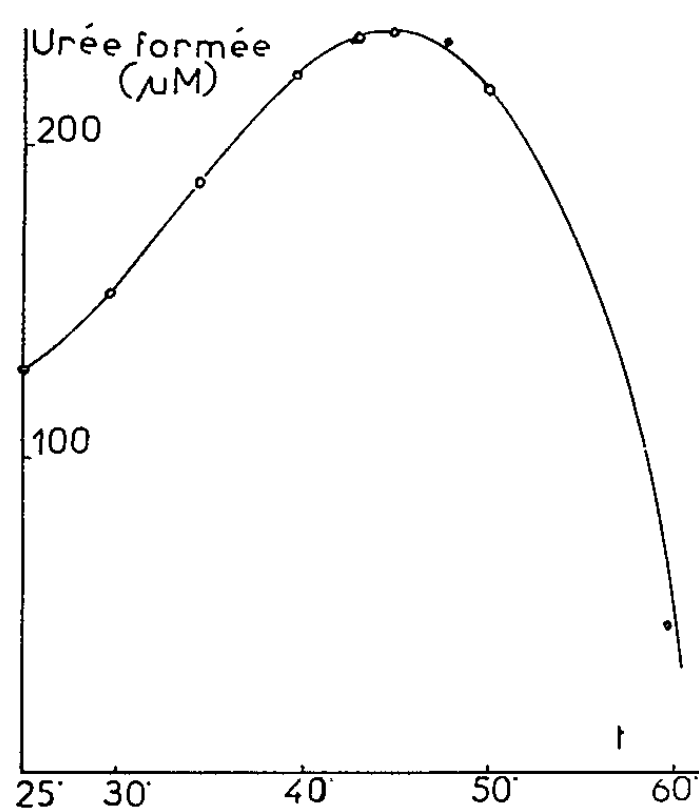


Fig. 4.

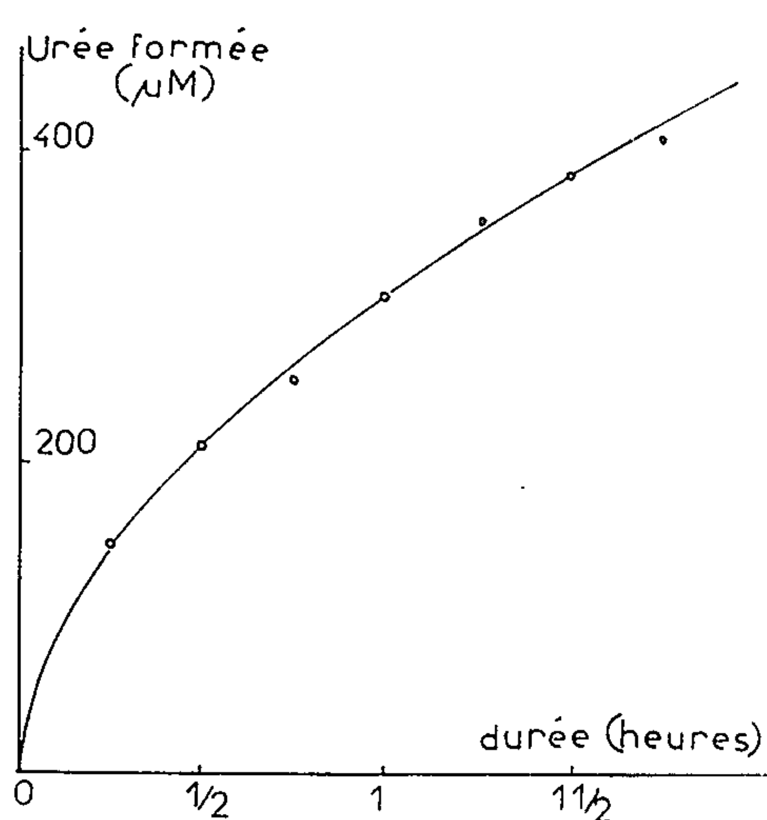


Fig. 5.

Fig. 4. — Arginine : 0,4 M; pH 10; t : 43°C; durée : 1 h.
Fig. 5. — Arginine : 0,4 M; pH 10; t : 43°C; durée : 15 mn.

pH 9,5) ([4]), et de *Canavalia ensiformis* DC. (activité de pH 7,5 à 11,5, optimum à pH 9) ([5]). J'ai retenu pour la suite des expériences un pH égal à 10, valeur correspondant au point isoélectrique de l'arginine qui présente un excellent pouvoir tampon à ce pH.

La vitesse de réaction n'est pas proportionnelle à la concentration en matériel végétal (*fig.* 4). L'ornithine libérée pourrait jouer le rôle d'inhibiteur comme l'ont signalé Hunter et Downs ([6]). Si le temps de

contact enzyme-substrat est réduit à 15 mn (*fig.* 5) la réaction est d'ordre nul. Dans ces conditions j'ai vérifié le pouvoir inhibiteur de l'ornithine. L'addition de L (+)-ornithine 0,01 M au milieu réactionnel provoque une inhibition de 40 %. Celle-ci atteint 87,5 % pour une concentration en ornithine 0,05 M. La cinétique de la réaction d'hydrolyse enzymatique (*fig.* 6) confirme ces résultats.

Ces différentes données m'ont permis de définir une unité d'activité enzymatique. Elle correspond à l'hydrolyse, en 1 mn, à 38° et à pH 10 de 1 μ mole de L (+)-arginine, la concentration en substrat étant égale 0,4 M.à La valeur arginasique du matériel est dans ces conditions le nombre d'unités rapportées à 1 milligramme d'azote protéique.

La notion d'activité appliquée à la recherche de la répartition de l'arginase dans les divers organes d'*Aspidium aculeatum* Sw. m'a permis de constater l'existence de variations importantes de la teneur en enzyme.

(1) P. BALDY et Y. GUITTON, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 911.

(2) R. FOSSE, *L'urée*, Les Presses Universitaires, Paris, 1928.

(3) A partir de ces données, j'ai retenu pour les essais ultérieurs une concentration 0,4 M en substrat.

(4) Y. GUITTON, Communication personnelle.

(5) C. H. STOCK, M. E. PERKINS et L. HELLERMAN, *J. Biol. Chem.*, 125, 1938, p. 753.

(6) A. HUNTER et C. E. DOWNS, *J. Biol. Chem.*, 157, 1945, p. 427.

(*Laboratoire de Physiologie végétale*, 3e *Cycle*,
Faculté des Sciences, Toulouse.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Quelques résultats concernant l'incorporation du gaz carbonique par les carpophores d'*Agaricus campestris. Note (*) de M. **Pierre Le Roux**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les carpophores d'*Agaricus campestris* incorporent le gaz carbonique marqué dans les acides aminés, les acides organiques et les sucres. Des expériences d'une durée de 30 mn, aux températures de 13 et de 23°, montrent que les acides aminés présentent le marquage le plus élevé. Les acides organiques sont nettement moins marqués, tandis que les sucres le sont très peu.

Dans une publication antérieure [1] nous avons étudié les acides organiques du champignon *Agaricus campestris*. Nous présentons ici quelques résultats sur l'incorporation du gaz carbonique par les carpophores.

Techniques. — Les carpophores (20 g) sont mis en présence de gaz carbonique marqué pendant 30 mn, aux températures de 13 et 23°. Le gaz carbonique est libéré de 200 μC de $Na_2{}^{14}CO_3$ d'activité spécifique 12,5 mC/mM et la pression partielle dans l'enceinte est de 0,54 ‰. Après fixation à l'alcool bouillant et purification sur permutite 50 et amberlite I. R. A. 400, les acides organiques sont dosés par chromatographie de partage sur colonne de gel de silice [2]. Les acides aminés sont séparés sur papier Whatman n° 1 selon la technique de Levy et Chung [3], puis autoradiographiés. Les comptages de radioactivité sont déterminés au compteur « Tracerlab » dont la fenêtre de mica pèse 1,9 mg/cm².

Résultats. — Les résultats figurent dans le tableau I. Le marquage des acides aminés est environ le double de celui des acides organiques. Les sucres sont faiblement marqués. Parmi les acides organiques, l'acide malique possède l'activité globale la plus élevée, mais l'activité spécifique la plus grande se rencontre dans l'acide citrique.

Les autoradiogrammes d'acides aminés montrent que la tache la plus intense est celle de l'acide aspartique (*figure*).

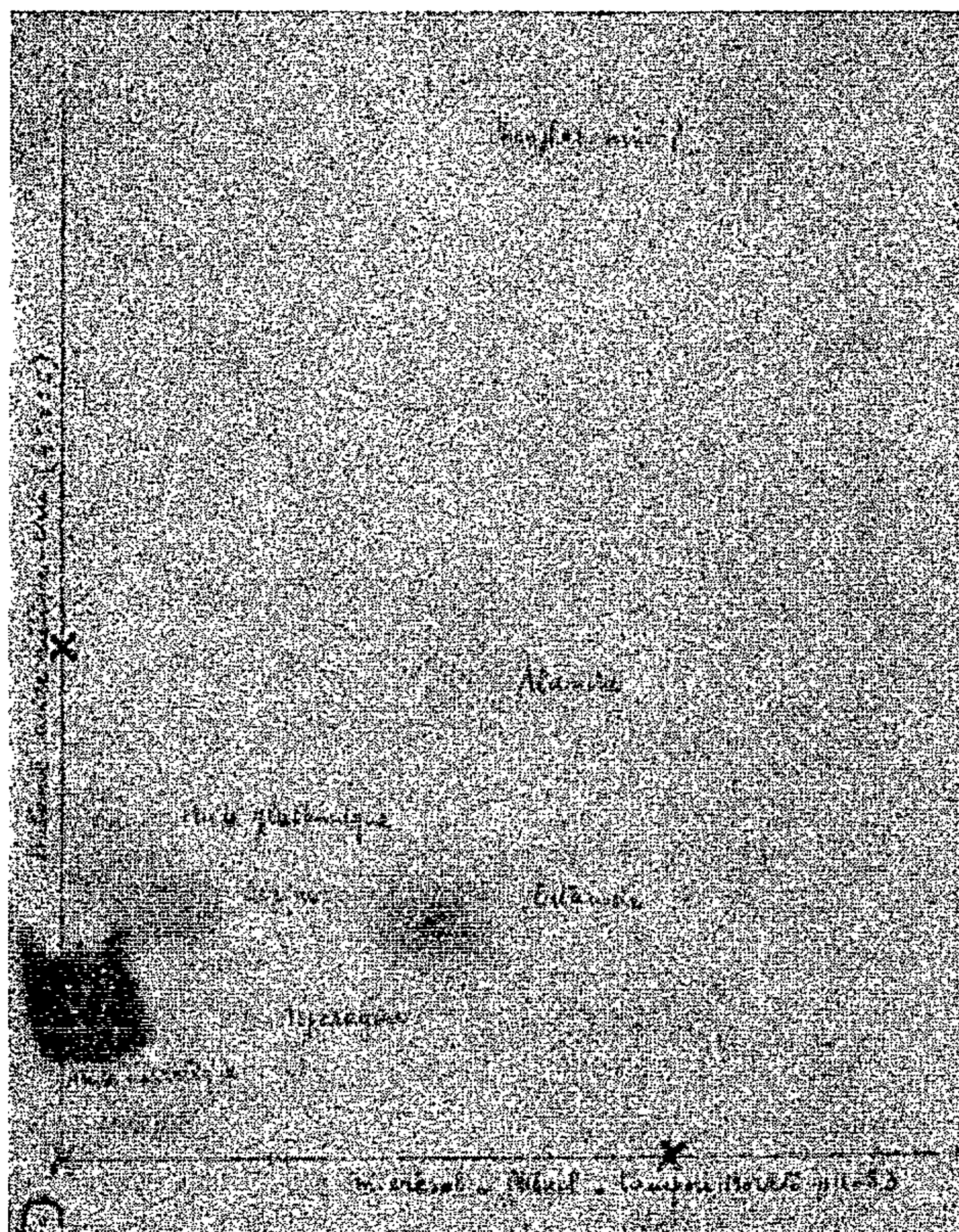
TABLEAU I.

	13°.		23°.	
	Activité globale [c. p. m. (*)].	Activité spécifique (c.p.m./μéquiv.).	Activité globale (c. p. m.).	Activité spécifique (c.p.m./μéquiv.).
Acide fumarique	3 800	46	6 800	90
» succinique	230	7	230	7
» malique	23 360	58	28 300	80
» citrique	2 650	67	5 550	195
Pyrrolidone carboxylique	100	5	260	9
Acides organiques	30 140	–	41 140	–
Acides aminés libres	54 860	–	95 220	–
Sucres	1 480	–	2 580	–

(*) Coups par minute.

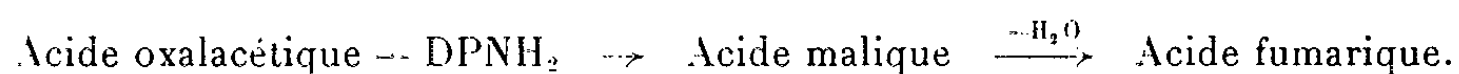
Des expériences préliminaires avec des systèmes contenant du phosphoénolpyruvate et du bicarbonate marqué ont montré une certaine activité de fixation du CO_2 en présence d'extraits de carpophores. L'incorporation du CO_2 se fait donc, au moins en partie, sous l'action d'une phosphoénolpyruvique carboxylase. Le phénomène de β-carboxylation a été particulièrement étudié chez les plantes de la famille des crassulacées [4].

Le marquage important de l'acide aspartique indique une forte activité transaminasique au niveau de l'acide oxalacétique formé par carboxylation de l'acide phosphoénolpyruvique.



Autoradiogramme des acides aminés ($t = 130$).

L'activité importante de l'acide fumarique ne se conçoit que par la suite de réactions



$$\text{Acide oxalacétique} + \text{DPNH}_2 \rightarrow \text{Acide malique} \xrightarrow{-H_2O} \text{Acide fumarique.}$$

En effet dans le déroulement normal du cycle tricarboxylique le carbone n° 4 de l'acide oxalacétique est éliminé sous l'action de l'α-cétoglutarique déshydrogénase et dans ce cas le marquage de l'acide fumarique doit être faible.

Par contre le marquage des acides citrique et succinique est conforme au fonctionnement normal du cycle tricarboxylique.

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) P. Le Roux, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 205.

(2) J. Bové et R. Raveux, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 376-381.

(3) A. L. Lévy et D. Chung, *Anal. Chem.*, 25, 1953, p. 396.

(4) A. Moyse, *Bull. Soc. Fr. Physiol. Vég.*, 3, 1957, p. 1-11.

(*Station Centrale de Physiologie végétale C. N. R. A., Versailles.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nutrition azotée de la jeune feuille de tomate à partir d'azote organique fabriqué par la vieille feuille, observée par la comparaison entre la quantité de cations (ou anions) et l'azote total de ces feuilles, en alimentation nitrique.* Note (*) de

M. **Yves Coïc**, Mmes **Christiane Lesaint** et **Françoise Le Roux**,

présentée par M. Maurice Lemoigne.

La vieille feuille alimente la jeune feuille en matières organiques azotées. Cette constatation permet d'expliquer la différence de composition minérale entre jeunes et vieilles feuilles.

La Tomate se classe parmi les espèces végétales chez lesquelles la réduction des nitrates se fait principalement dans les feuilles lorsque les conditions sont favorables à l'absorption et à l'utilisation rapide des nitrates [*voir* en particulier J. Bonner [1]].

On sait, ainsi que l'écrit Arnon [2] que : « Dans la plante, la balance électrostatique parmi les ions non incorporés dans les substances organiques est maintenue par la production d'acides organiques ».

Lorsque, dans la feuille, NO_3^- passe à l'état d'azote organique, une quantité d'acides organiques vient compenser la disparition de l'anion NO_3^-. Il devrait donc y avoir un certain parallélisme entre la teneur en cations minéraux (ou en acidité totale) et la teneur en azote, d'autant plus que NO_3^- est, quantitativement, le principal anion absorbé et métabolisé.

Valeurs en milliéquivalents pour 100 g de matière fraîche.	Jeunes feuilles.	Vieilles feuilles.
N total (exprimé en milliéquivalents de NO_3^-)	55,1	31,1
P total (exprimé en $PO_4^{\equiv}$ trivalent)	8,2	5,0
K	11,5	10,8
Ca	20,6	33,0
Mg	7,9	11,4
Cations totaux	40,0	55,2
Acidité totale (libre et salifiée) titrée	37,4	51,0
Acidité organique	20,8	32,8
$PO_4^{\equiv}$	3,3	2,4
Cl^- (total)	2,8	2,9
$SO_4^{=}$	5,7	8,4

Si nous comparons les jeunes feuilles de Tomate aux vieilles, nous constatons que ce parallélisme n'existe pas : les jeunes feuilles contiennent beaucoup plus d'azote par rapport à la somme des cations et c'est l'inverse pour les vieilles. Or, la somme des cations représente en quelque sorte un témoin des anions minéraux, et en particulier de NO_3^-, qui sont arrivés dans la feuille; et, les acides organiques un témoin de ceux qui y ont été métabolisés, et en particulier du métabolisme de NO_3^-. On en conclut

qu'*une partie importante de l'azote métabolisé dans les vieilles feuilles a migré vers les jeunes feuilles.*

Cette migration de composés organiques azotés (acides aminés, etc.) et vraisemblablement d'autres composés organiques (hexoses-phosphates, etc.) explique la différence de composition minérale entre jeunes et vieilles feuilles : s'il est difficile de concevoir qu'un mélange de nitrates, phosphates, sulfates, chlorures de composition en cations métalliques (K^+, Ca^{++}, Mg^{++}, etc.) différente arrive aux jeunes et aux vieilles feuilles, il semble normal de penser que la composition des cations métalliques qui migrent avec les substances organiques est différente de celle des sels minéraux arrivant aux feuilles. Autrement dit, si, par exemple, les nitrates de potassium, calcium, magnésium migrent aisément, nous pensons que les aminoacides et les acides hexoses-phosphates sont plus liés au potassium qu'au magnésium et surtout qu'au calcium lorsqu'ils migrent. *Ceci explique que les vieilles feuilles soient beaucoup plus riches en calcium, plus riches en magnésium et un peu plus pauvres en potassium que les jeunes feuilles.*

Évidemment, il ne faut pas établir de relations stœchiométriques strictes entre la réduction des nitrates et la production d'acides organiques, une partie des acides aminés (et plus particulièrement les diacides), les protéines, se comportent partiellement comme anions au pH cellulaire. D'autre part, les acides organiques non considérés ici (acides polyuroniques) participent à la liaison avec les cations. Les cations H^+ interviennent aussi dans l'équilibre électrostatique (en fonction du pH), etc.

Si l'expérience et les résultats exprimés dans le tableau nous servent de support pour tenter d'expliquer un aspect des liaisons entre le métabolisme azoté et le métabolisme des anions et des cations, il est évident que ces liaisons dépendent des espèces végétales, ainsi qu'il a été indiqué tout au début, et du milieu (en particulier du milieu nutritif).

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) J. Bonner, *Plant biochemistry*, Academic press, New York, 1950, p. 222-223.

(2) D. I. Arnon, *Soil Sc.*, 48, 1939, p. 295-307.

(Station centrale de Physiologie végétale, C. N. R. A., Versailles.)

ZOOLOGIE. — *Existence de formations de réserve chez une Éponge calcaire Pharétronide.* Note (*) de M. **Jean Vacelet**, transmise par M. Louis Fage.

Les cordons trabéculaires de *Petrobiona massiliana*, enfermés dans les canalicules d'un squelette calcaire massif, constituent des accumulations de cellules de réserve utilisées par l'Éponge en hiver.

Lors de la description d'une Éponge Pharétronide de Méditerranée, *Petrobiona massiliana* Vacelet et Lévi ([1]), nous avons signalé l'existence de « cordons trabéculaires » reliant les tissus superficiels à une masse calcaire aspiculeuse qui constitue un squelette interne. On peut maintenant dégager la signification de ces formations, dont un seul autre exemple est connu chez les Spongiaires.

Ces cordons, de 40 à 80 μ de diamètre, partent des corbeilles vibratiles parmi les plus internes, et s'enfoncent profondément dans des canalicules creusés dans le squelette principal massif (*fig.* 1); leur longueur peut atteindre 700 μ. Le tissu, d'une compacité exceptionnelle chez une Éponge calcaire, est constitué par une catégorie cellulaire particulière. On observe bien souvent un tassement progressif des cellules les unes contre les autres, depuis le point de départ de ces cordons jusqu'à leur terminaison. Au début,

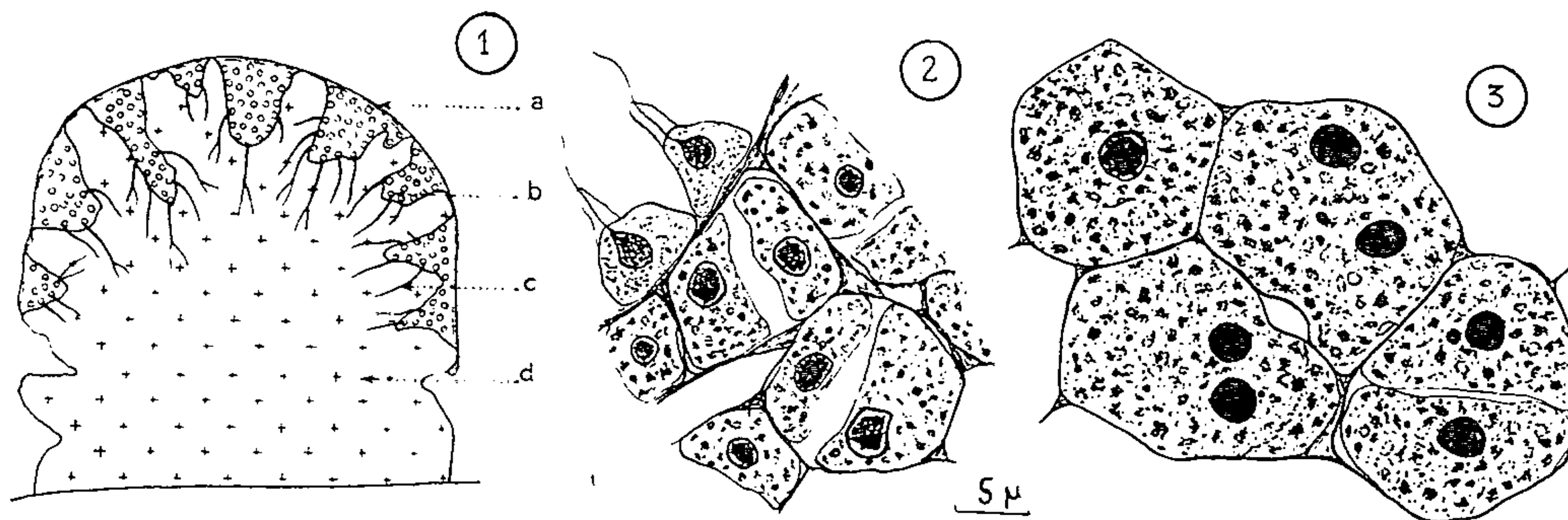


Fig. 1. — Coupe schématique de *Petrobiona massiliana*.
a, épiderme; *b*, choanosome; *c*, cordons trabéculaires; *d*, squelette principal.
Fig. 2. — Cordon trabéculaire à cellules lâches.
Fig. 3. — Cordon trabéculaire à cellules serrées.

les cellules sont groupées par deux ou trois dans des capsules polygonales de mésoglée, aux parois desquelles elles sont adossées en laissant un espace vide au centre (*fig.* 2). Puis les cellules augmentent de taille et remplissent peu à peu toute la capsule. Enfin, plus profondément, les capsules de mésoglée, écrasées les unes contre les autres, contiennent chacune une masse de cytoplasme plurinucléé (*fig.* 3). Ce tassement progressif n'est pas toujours observable, et beaucoup de cordons (parfois même tous chez certains individus) sont très compacts dès leur point de départ. Les cellules qui constituent ces cordons sont d'un type amaebocytaire particulier.

Dans la partie lâche du cordon, elles sont grosses (9-15 μ) à petit noyau (2,5-4 μ); leur forme est d'abord arrondie, puis une des faces de la cellule s'applique étroitement aux parois de la capsule de mésoglée; le cytoplasme est bourré d'inclusions, et sa réaction au P. A. S. ([2]) est légèrement positive. Le tassement s'accompagne d'une déformation des cellules, tandis que la basophilie des inclusions cytoplasmiques augmente et que la réaction au P. A. S. devient de plus en plus fortement positive. Cette forte réaction indique très probablement la présence d'un glucide neutre, sans doute lié à une protéine.

En hiver, d'importantes modifications se produisent chez beaucoup d'individus. Les cellules des cordons ne sont plus localisées aux canalicules, mais migrent dans l'ensemble des tissus en conservant la forte réaction positive au P. A. S. qu'elles avaient dans les cordons à cellules serrées. Quelques-unes de ces cellules passent dans la ligne des choanocytes où certaines d'entre elles semblent se désagréger, alors que d'autres montrent une transition vers les choanocytes.

L'existence de cordons assez analogues chez *Merlia normani* Kirkpatrick (1908), Éponge siliceuse possédant, comme *Petrobiona*, un squelette calcaire interne aspiculeux, indique une relation entre un tel squelette et les cordons. Cette relation n'est pas un rôle direct dans la sécrétion du calcaire, car on connaît une Pharétronide, *Murrayona phanolepis* Kirkpatrick, qui possède un squelette calcaire aspiculeux tout en étant dépourvue de cordons; d'autre part, une telle interprétation n'explique ni le tassement des cellules, ni les modifications hivernales. Je pense plutôt que, par suite de la croissance du squelette principal, des portions du choanosome se trouvent enfermées dans le calcaire et évoluent en tissu de réserve; ce phénomène ne se produit pas chez *Murrayona phanolepis* car son squelette principal est moins massif. Deux faits principaux donnent une grande vraisemblance à cette hypothèse : 1° l'aspect des amaebocytes des cordons, leurs nombreuses inclusions, et la nature chimique de celles-ci sont des caractères de cellules à réserves; 2° ces cellules sont mobilisables lors des mauvaises conditions hivernales.

Ces cordons trabéculaires peuvent alors être considérés comme des organes (imparfaits, certes) formés par l'accumulation de cellules de réserve. Ceci est très particulier chez les Spongiaires, où des cellules de réserve existent, mais toujours isolées; seules les gemmules de certaines Démosponges peuvent être comparées à ces cordons, mais il s'agit alors de formations jouant un rôle dans la reproduction. La possibilité d'une régénération totale de l'Éponge à partir des cordons, qui joueraient alors, en outre, un rôle de tissu de résistance, est en cours d'étude.

(*) Séance du 19 mars 1962.

([1]) J. Vacelet et C. Levi, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 318.

([2]) PAS = acide periodique-réactif de Schiff.

(*Station Marine d'Endoume, Faculté des Sciences, Marseille.*)

ZOOLOGIE. — *Contribution à l'étude des Gammares littoraux armoricains : Les Gammares (Crustacés Amphipodes) de l'estuaire du Trieux.* Note (*) de M. **Jacques Salmon**, transmise par M. Raymond-Alfred Poisson.

L'estuaire du Trieux, situé à une quarantaine de kilomètres au Nord-Ouest de Saint-Brieuc, est remonté par la mer jusqu'à Pontrieux. Nous y avons examiné la distribution des Gammares, d'octobre 1959 à octobre 1961. Ces recherches ont été menées depuis l'embouchure jusqu'à Pontrieux et non seulement dans le Trieux, mais encore dans les nombreux petits affluents qui s'y jettent, en particulier le Leff, le plus important d'entre eux. Sur dix espèces du genre *Gammarus sensu lato*, neuf habitent l'estuaire proprement dit : quatre d'entre elles vivent parmi les algues qui découvrent à marée basse : ce sont des espèces *marines* s'aventurant plus ou moins loin dans l'estuaire; cinq autres s'observent dans l'eau de la rivière dont la salinité est soumise à fluctuation : ce sont des espèces *saumâtres*. Seuls *Gammarus pulex pulex* L. et *Echinogammarus berilloni* Catta habitent l'eau douce.

Espèces marines. — Les quatre espèces appartiennent au sous-genre *Marinogammarus*. *Marinogammarus marinus* Leach ([1]), extrêmement abondant, se situe entre le niveau moyen de la marée et le niveau supérieur des pleines mers de morte-eau. L'espèce remonte jusqu'à Pontrieux. Les trois autres *Marinogammarus : M. stoerensis* Reid (Spooner dét.), *M. obtusatus* Dahl ([2]), *M. finmarchicus* Dahl ([2]), plus rares et plus localisés, *n'ont pas encore été signalés sur les côtes françaises.* Les deux premiers occupent le niveau moyen de la marée et le troisième, fait intéressant à signaler, un niveau nettement supérieur, avoisinant le niveau supérieur des pleines mers de morte-eau, alors qu'on le trouve habituellement dans une position plus basse, proche de celle de *M. obtusatus*. La rareté de ces trois espèces dans l'estuaire s'explique probablement par leurs préférences écologiques : les rives du Trieux, très envasées, surtout en amont du pont de Lezardrieux, conviennent mieux à *M. marinus*, les trois autres restant confinées aux endroits sableux exempts de vase.

Espèces saumâtres. — La distribution des cinq *Gammarus* saumâtres s'effectue d'aval en amont, suivant un ordre précis.

G. locusta L. ([1]) se rencontre depuis l'embouchure jusqu'à la Roche-Jagu, principalement dans le lit de la rivière, parmi les algues, au-dessous du niveau moyen de la marée, mais parfois aussi au débouché des ruisseaux adjacents. Il ne dépasse pas, en amont, la pointe extrême de la zone maritime de l'estuaire où la mer ne se retire jamais complètement, mais il y subit de sensibles réductions de salinité à marée basse. *C'est la plus marine des espèces saumâtres.*

G. salinus Spooner ([3]) ([4]) succède à *G. locusta* dans la rivière de la Roche-Jagu jusqu'aux écluses de Goas-Vilinic, près de Pontrieux. *Il n'a pas encore été signalé en France.*

G. zaddachi Sexton ([3]), *G. chevreuxi* Sexton ([1]), *G. duebeni* Lillj., occupent une position très limitée, tout à fait en amont de la partie saumâtre remontée par le flot. Là où l'étalement horizontal est suffisamment grand (ruisseaux de Coat-Mer, de Kerbuquer, de Camarel, en amont du Leff et du Trieux), on rencontre d'aval en amont d'abord *G. zaddachi* seul, puis ce dernier en association avec *G. chevreuxi* ou *G. duebeni* ou les deux à la fois *G. zaddachi* n'a été cité que deux fois dans la faune française ([5]), ([6]).

Espèces d'eau douce. — *G. zaddachi* pousse très rarement des incursions dans l'eau douce. *G. chevreuxi* et surtout *G. duebeni* se rencontrent encore quelquefois, sur une courte distance il est vrai, dans la partie des eaux que le flot remonte seulement aux très fortes

marées de vive-eau. Ces espèces disparaissent en général rapidement pour laisser la place à *Gammarus pulex pulex* L. (7) et à *Echinogammarus berilloni* Catta (1). Ce dernier semble d'ailleurs posséder une certaine euryhalinité, déjà signalée à propos du Trieux (8) : on le rencontre en des points envahis par les plus fortes marées de vive-eau.

Si l'on examine d'un point de vue synthétique la distribution de ces Gammares, on est frappé par deux faits : d'abord *l'aspect vertical* de la distribution des espèces marines (groupe *Marinogammarus*), ensuite, *l'aspect horizontal* de celle des espèces du groupe saumâtre. Il est fort probable que cette répartition se retrouve en bon nombre d'estuaires des côtes de Bretagne et même de la Manche. Elle recoupe en effet parfaitement d'autres répartitions déjà observées, en particulier sur les côtes anglaises. Le premier groupe est à rattacher à celui plus vaste des espèces littorales réparties dans la zone intercotidale. Le second présente un intérêt différent, car il évoque la pénétration dans les eaux douces à partir des eaux salées par l'intermédiaire des eaux saumâtres. C'est ce dernier point de vue qui a retenu notre attention.

Trois problèmes fondamentaux, d'ailleurs liés entre eux, se posent à propos de ces Gammares saumâtres : un problème écologique, un problème génétique et un problème physiologique.

Les influences du milieu externe, la salinité en particulier, sont-elles responsables et en quelle mesure, des faibles différences morphologiques qui séparent ces Gammares ? Il existe bien un rapport entre la chétotaxie et le milieu, mais ce rapport semble indépendant du milieu (3), (4).

Sommes-nous en présence d'espèces distinctes ? D'un point de vue taxonomique, la question n'est pas discutée pour *G. locusta*, *G. duebeni*, *G. chevreuxi*. La certitude est moins grande pour *G. salinus* et *G. zaddachi*. Kinne (4) s'appuyant sur l'indépendance des variations morphologiques par rapport aux conditions du milieu, sur l'absence de formes de passage et sur l'impossibilité d'obtenir des croisements féconds, penche pour la séparation en espèces distinctes, bien que très voisines. Spooner (3) et Segestrâle (9), qui ont fait les mêmes observations, se montrent plus réservés par suite de la faible différenciation morphologique. De toutes façons, si l'absence d'influence du milieu montre bien l'indépendance génétique actuelle de *G. zaddachi*, *G. salinus* et même *G. locusta*, il est très probable que ces Gammares, qui ont été confondus entre eux pendant longtemps, dérivent en fait d'un ancêtre commun. On serait donc là en présence d'espèces ou variétés dont la parenté resterait à préciser, mais qui présentent un échelonnement graduel certain dans la pénétration dans l'estuaire.

Cette progression de l'eau de mer à l'eau douce pourrait peut-être s'expliquer par la concurrence vitale. Ce facteur doit jouer dans le cas de *G. zaddachi* et *G. duebeni* (10). Mais le simple fait que semblable succession se retrouve en d'autres lieux suggère qu'elle dépend aussi, tout au moins partiellement, d'une certaine adaptation physiologique. Il serait, de ce

fait, intéressant d'étudier les variations du milieu intérieur de ces animaux par rapport à celles du milieu externe. Le facteur temps d'immersion dans l'eau salée ou douce semble jouer ici, soit directement, soit indirectement, un rôle non négligeable. *G. locusta* supporte la haute salinité pendant un temps plus long que *G. salinus*. Il en va de même pour *G. salinus* par rapport à *G. zaddachi*. Ce dernier supporte l'eau douce, mais non *G. salinus*.

En bref, l'étude comparative du point de vue écologique, génétique, physiologique, d'espèces ou variétés de Gammares, adaptées à des salinités de plus en plus basses, peut apporter, nous semble-t-il, sa contribution au problème du passage de la vie marine à l'eau douce. Nous espérons entreprendre ces travaux dans un avenir prochain ([11]).

(*) Séance du 19 mars 1962.
([1]) ED. CHEVREUX et L. FAGE, *Faune de France. Amphipodes*, Paris, 1925.
([2]) E. W. SEXTON et G. M. SPOONER, *J. Mar. Biol. Assoc.*, 24, 1940, p. 633-682.
([3]) G. M. SPOONER, *J. Mar. Biol. Assoc.*, 27, 1947, p. 1-50.
([4]) O. KINNE, *Zool. Jahr.*, 82, n° 5, 1954, p. 405-423.
([5]) E. W. SEXTON, *J. Mar. Biol. Assoc.*, 25, 1942, p. 575-606.
([6]) J. SALMON, *Bull. Soc. Sc. de Bretagne*, 34, n°s 1-2, 1959, p. 81-126.
([7]) J. WAUTIER et A. ROUX, *Bull. Soc. Linn. de Lyon*, 1, 1959, p. 76-83.
([8]) H. BERTRAND, *Bull. du Lab. marit. de Dinard*, 25, 1943, p. 6-18.
([9]) S. V. SEGESTRÄLE, *J. Mar. Biol. Assoc.*, 26, 1947, p. 219-244.
([10]) O. KINNE, *Naturwiss. Dtsch.*, 41, n° 18, 1954, p. 434.
([11]) M. le Professeur Spooner a bien voulu vérifier nos déterminations.

(*Laboratoire de Zoologie générale de la Faculté des Sciences, Rennes.*)

ENTOMOLOGIE. — *Étude anatomique et quantitative du tissu adipeux dans les diverses castes et différents stades de* Calotermes flavicollis *Fabr.* Note (*) de Mme **Iran Gharagozlou**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Nous étudierons ici les variations morphologiques et quantitatives de ce tissu chez *Calotermes flavicollis* au sein des différentes castes.

Le tissu adipeux de *Calotermes flavicollis* est constitué comme chez les autres Insectes de deux couches : le tissu adipeux périphérique, situé sous la cuticule, au-dessus du septum abdominal, s'étend de part et d'autre du vaisseau dorsal et autour de la chaîne nerveuse; le tissu adipeux profond enveloppe les organes de la cavité abdominale et se présente tantôt en massifs importants, tantôt en cordons on en bandelettes étroites comprimés entre les viscères. Les cellules adipeuses des deux couches sont de grande taille, souvent plurinucléées. La forme de ces cellules varie suivant l'emplacement du tissu. Largement vacuolisées, elles renferment des gouttelettes graisseuses de dimension et de forme variables ainsi que d'autres inclusions : glycogène, urates, composés protéiques, etc.

Chez certaines castes (sexués et soldats), le tissu adipeux profond est formé de lobules indépendants ou soudés les uns aux autres, tout en laissant entre eux des espaces vides (P.-P. Grassé, 1949) [1] (*fig.* 1).

Par endroits les lobules graisseux sont reliés les uns aux autres par du tissu conjonctif.

Le tissu adipeux profond est presque toujours plus riche en inclusions variées que le tissu adipeux périphérique (*fig.* 2). Pardi (1939) [2] explique cette différence par le fait que le tissu adipeux profond est au voisinage du tube digestif et reçoit les produits de la digestion. Cette hypothèse, bien qu'un peu simple, nous paraît plausible. Ainsi, il semble que ces deux couches de tissu diffèrent par leur capacité d'élaboration et de fixation des métabolites.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Coupe transversale de l'abdomen d'un sexué mâle fonctionnel montrant les lobules adipeux. l. a., lobule adipeux.

Fig. 2. — Coupe transversale d'une larve âgée montrant la différence entre le tissu adipeux périphérique (t. a. e.) et le tissu adipeux profond (t. a. i.).

Fig. 3. — Coupe transversale dans un soldat blanc montrant une nappe adipeuse très riche en inclusions diverses (n. a., nappe adipeuse).

Fig. 4. — Tissu adipeux chez un soldat adulte (même technique que la figure 3) montrant les bandelettes adipeuses (b. a.), les limites cellulaires et la diminution des enclaves cytoplasmiques.



Fig. 1.



Fig. 2.

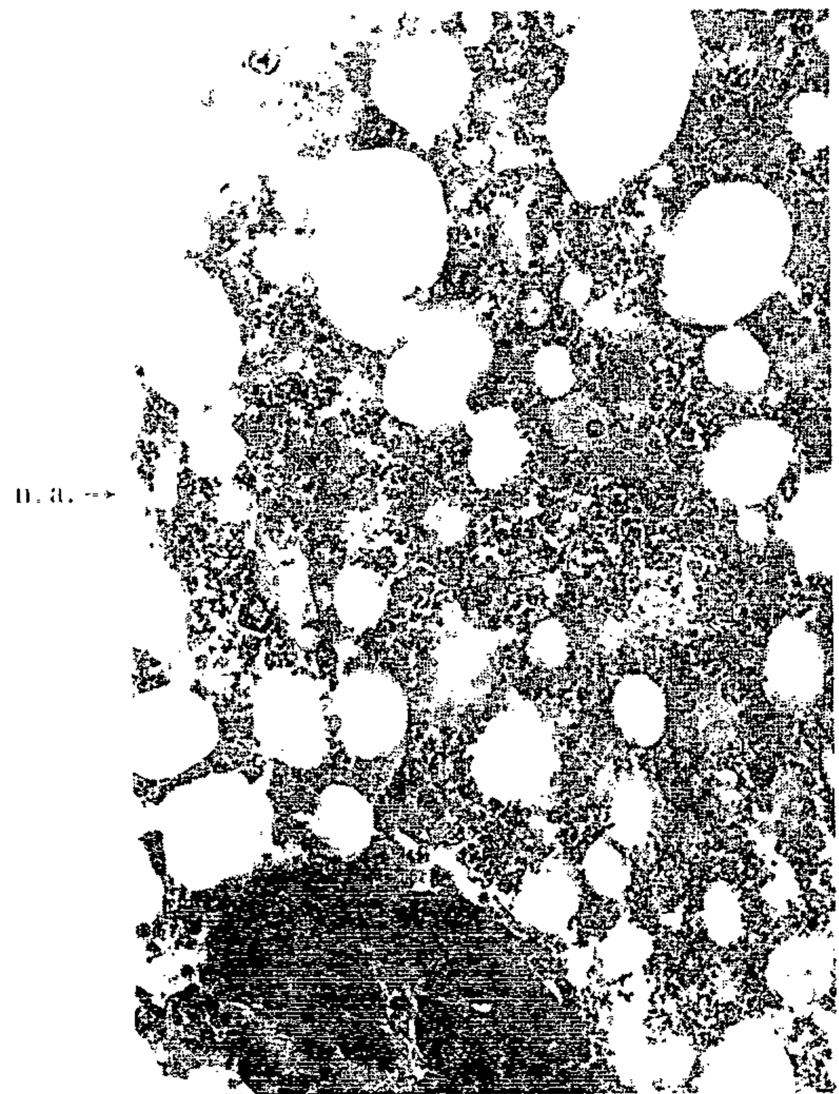


Fig. 3.



Fig. 4.

Nous avons en outre établi que les inclusions cytoplasmiques augmentent régulièrement du début de la vie larvaire au début de la vie nymphale où elles atteignent leur maximum. Puis on assiste à leur baisse progressive qui continue jusqu'à la mue imaginale.

Ceci est contraire à l'assertion de Bonneville (1936) ([2]) qui écrit que, chez les sexués, les inclusions du tissu adipeux augmentent régulièrement jusqu'à la fin de la vie nymphale. En réalité, on assiste à la baisse progressive des inclusions du début de la vie nymphale jusqu'au début de la vie imaginale.

Dans les nymphes de soldats (soldats blancs) comme dans celles de sexués, les cellules adipeuses sont très riches en inclusions variées. Les limites cellulaires sont absolument indistinctes et le tissu adipeux se présente comme une nappe continue, largement vacuolisée, qui renferme les inclusions de natures diverses (*fig.* 3).

Par contre, chez les soldats adultes, le tissu adipeux, qui est d'importance réduite, se présente sous la forme de bandelettes très étroites, repliées parfois sur elles-mêmes. Les cellules adipeuses très pauvres en inclusions (Montalenti, 1928) ([1]) sont bien sérrées les unes contre les autres, assez grandes, à limites bien distinctes (*fig.* 4).

Le tissu adipeux de *Calotermes flavicollis* varie dans sa disposition et son importance d'un stade larvaire ou nymphal à un autre (*fig.* 3 et 4). Ces variations correspondent à des modifications qui sont liées à la différenciation des castes.

La place occupée par le tissu adipeux dans la cavité abdominale dépend du volume du tube digestif. Chez les individus en mue, qui ne s'alimentent pas, le tube digestif diminue de volume et permet ainsi au tissu adipeux de s'étendre. Ce tissu atteint son volume maximal et occupe jusqu'à 62 % environ de l'abdomen chez les nymphes de sexués et de soldats du dernier stade (*voir* tableau ci-dessous).

Tableau montrant le poids relatif ([1]) *du tissu adipeux de* 11 *stades et castes de* Calotermes flavicollis *et le pourcentage de celui-ci par rapport au poids du corps.*

Différents stades. Diverses castes.	Longueur du corps (mm).	Longueur de l'abdomen (mm).	Largeur de l'abdomen (mm).	Longueur de l'aile (mm).	Poids relatif du corps entier (g).	Poids relatif du tissu adipeux (g).	% de tissu adipeux.
Larve venant d'éclore...	2,2	1	0,8	–	1,445	0,388	26,3
Larve moyenne.......	4,3	2,2	1,2	–	2,411	0,563	23,35
Larve âgée...........	6,2	2,9	1,5	–	6,718	1,349	20,08
Nymphe du 1er stade...	6,2	3	1,2	0,7	5,202	1,022	20,99
Nymphe du 2e stade...	6,4	3,2	1,3	1,8	5,932	3,647	**61,64**
Imago ailé ♂.........	7	3,5	1,5	8,1	4,281	1,917	44,96
Imago ailé ♀.........	6,9	3,4	1,5	8,1	5,050	2,300	45,54
Roi.................	7	3,1	1,3	–	4,763	1,979	41,55
Reine...............	7,1	3,9	1,7	–	5,630	2,718	48,27
Soldat blanc.........	5	1,5	1	–	6,224	3,389	**61.8**
Soldat adulte.........	5	1,5	1	–	5,416	0,677	12,5

Le tissu adipeux des Termites présente un intérêt particulier car il est sous la dépendance de la caste et contribue à la caractériser par les variations de ses qualités. Sans doute est-il le reflet d'un métabolisme propre à chaque caste.

(*) Séance du 5 février 1962.

(1) Le poids relatif du tissu adipeux a été mesuré en pesant des feuilles de papier bristol correspondant aux surfaces de ce tissu dans des coupes transversales du 3e segment abdominal.

(2) G. MONTALENTI, *Boll. Inst. Zool. Univ. Roma*, 6, 1928.

(3) P. P. BONNEVILLE, *Thèse*, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand, 1936.

(4) L. PARDI, *I Corpi grassidegli Insetti* (Redia 25), 1939.

(5) P.-P. GRASSÉ, *Traité de Zoologie*, 9, *Ordre des Isoptères*, 1949.

(Laboratoire d'Évolution des Êtres Organisés,
105, boulevard Raspail, Paris, 6e.)

EMBRYOLOGIE. — *Mise en évidence du « cytoplasme germinal » dans l'œuf et l'embryon du Discoglosse :* Discoglossus pictus *Otth.* (*Amphibien Anoure*). Note (*) de M. **Jean-Daniel Gipouloux**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Dès 1934, Bounoure [1] a décrit un plasme dans l'œuf indivis de la Grenouille rousse (*Rana temporaria* L.), observé la répartition de ce plasme dans un certain nombre de blastomères végétatifs et suivi la destinée de ces derniers au cours de la segmentation de l'œuf. L'évolution de ces blastomères en gonocytes primordiaux inclus dans l'endoderme, puis dans les crêtes génitales, fait considérer comme essentiel le rôle joué par ce plasme dans la détermination des cellules germinales, et constitue un argument majeur en faveur de la théorie de la lignée germinale.

En ce qui concerne l'existence du cytoplasme germinal et l'évolution de celui-ci, les résultats de Bounoure ont été confirmés par Blackler [2] en 1958, chez *Rana temporaria*, *Bufo bufo*, *Xenopus lævis*, et par Nieuwkoop en 1956 et 1960 [3] chez *Xenopus lævis.*

Nos observations ont été faites sur des œufs et embryons de Discoglosse. Elles ont pour but de vérifier l'extension éventuelle à d'autres Anoures des résultats obtenus par les auteurs précédents [extension rendue incertaine par l'échec des tentatives de mise en évidence du cytoplasme germinal chez *Rana esculenta* (Blackler)]. La découverte du cytoplasme germinal nous a paru, d'autre part, souhaitable avant d'entreprendre des recherches précises concernant l'origine et l'évolution des cellules germinales du Discoglosse.

Les œufs et embryons sont fixés par le liquide de Regaud. Après microtomie, les coupes sont colorées soit par la fuchsine d'Altmann, vert lumière, ou azur de méthylène, soit par l'azocarmin-bleu d'aniline-orangé G (Azan).

Résultats. — Dans l'œuf fécondé indivis, les îlots de plasme germinal sont représentés par des plages de cytoplasme colorables par le vert lumière, l'azur de méthylène, le bleu d'aniline. Ces plages sont réparties dans l'hémisphère végétatif de l'œuf selon une calotte sous-corticale. On peut estimer leur nombre à 3 ou 4; leur plus grande dimension varie entre 20 et 40 μ.

Au cours de la segmentation, ces plages cytoplasmiques deviennent plus nombreuses que dans l'œuf indivis mais aussi de dimensions plus réduites. Elles sont accolées à la paroi cellulaire de certains macromères, entourées de nombreuses mitochondries et de petites plaquettes vitellines.

Chez les blastules jeunes [st. 6, Gallien et Houillon [4]], les blastomères contenant du cytoplasme germinal sont situés à mi-distance environ entre le pôle végétatif et le plancher du blastocœle. Leur nombre, variable suivant les animaux, peut être estimé à 7 ou 8 (au maximum).

Dans les blastules plus âgées (st. 7), le nombre de ces blastomères spéciaux, ainsi marqués, est plus élevé; nous en avons compté une dizaine environ. Leur situation est nettement différente ; ils se rapprochent du blastocœle, certains même font partie du plancher de celui-ci. Comme Blackler l'a observé chez *Bufo*, la région périphérique de certains blastomères contenant le cytoplasme germinal fait intrusion dans le blastocœle. L'ascension progressive des blastomères végétatifs (particulièrement nette pour ceux qui sont « marqués » par le cytoplasme germinal) au cours de la segmentation doit être attribuée, comme l'a montré Nieuwkoop (1960), aux mouvements prégastrulaires décrits par Schechtmann (1934) et Nieuwkoop (1947).

A partir du stade 9, les macromères pourvus de cytoplasme germinal sont entraînés par les mouvements gastrulaires. Situés au début de la gastrulation dans la région du plancher du blastocœle, on les trouve à la fin de cette période, dans la partie moyenne de l'endoderme (à égale distance de la surface ventrale de l'embryon et du plancher de l'archentéron). Leur nombre peut être évalué à une vingtaine. Pendant cette période, on observe un important changement de la situation intracellulaire du cytoplasme germinal. Celui-ci n'est plus accolé à la paroi cellulaire, mais forme une calotte appliquée contre le noyau, au centre de la cellule.

Au cours de la neurulation, la colorabilité sélective du cytoplasme germinal décroît progressivement et devient nulle. Seule, la forte densité des mitochondries au voisinage des noyaux permet de reconnaître les cellules primitivement pourvues de cytoplasme germinal.

Au stade du bourgeon caudal (st. 16), les cellules germinales sont reconnues dans la région dorsale de l'endoderme qui surmonte l'archentéron. Elles sont caractérisées par un noyau légèrement plus gros que celui des cellules endodermiques, plus clair, entouré d'un anneau de mitochondries. On sait que celles-ci accompagnaient le cytoplasme germinal. C'est le caractère commun aux cellules germinales du bourgeon caudal et aux cellules de la neurula contenant du cytoplasme germinal.

Le déplacement des cellules germinales de la région endodermique moyenne (dans la neurula) à la région sus-archentérique (dans le bourgeon caudal) n'a pas été suivi.

Au stade 30, les cellules germinales ont quitté l'endoderme; elles sont situées au-dessus du mésentère dorsal. Elles émigreront ultérieurement dans les crêtes génitales. Leur nombre est alors d'une trentaine.

Nos observations chez le Discoglosse concordent étroitement avec celles de Bounoure, Blackler, Nieuwkoop, effectuées chez d'autres Anoures. Les étapes principales de l'évolution du cytoplasme germinal (répartition, situation marginale puis circum-nucléaire, disparition) ont lieu, en effet, sensiblement au même stade du développement chez les différentes espèces étudiées.

Chez le Discoglosse, comme chez les autres Anoures, le plasme germinal n'est plus décelable avant l'évasion des cellules germinales hors de l'endoderme, et même avant la migration intra-endodermique des gonocytes.

On ne peut donc absolument affirmer que les cellules endodermiques pourvues de cytoplasme germinal sont bien devenues, en totalité ou en partie, des gonocytes primordiaux. On peut seulement (au moins chez le Discoglosse) considérer cette hypothèse comme très vraisemblable, tout en essayant de la justifier par d'autres moyens d'investigation.

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) *Ann. Soc. Nat. Zool.*, 17, 1934, p. 67-248.

(2) *J. Embr. Exp. Morphology*, 6, 1958, p. 491-503.

(3) *Le sexe : problèmes d'actualité* (*Jubilé scientifique de* E. WITSCHI), 1960.

(4) *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 85, (4), 1951, p. 373-375.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

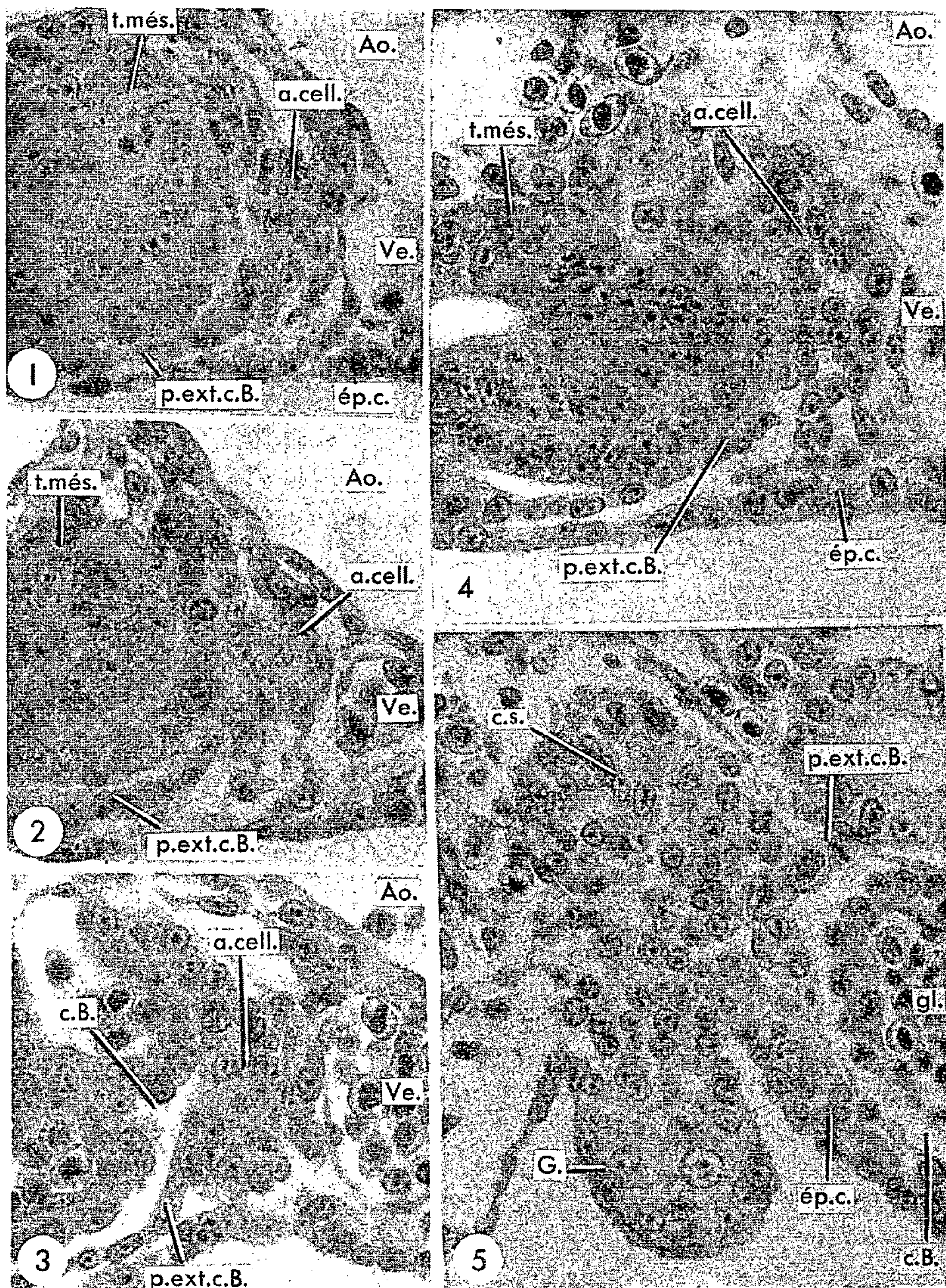
EMBRYOLOGIE. — *Les relations entre l'ébauche du cortex surrénal et le mésonéphros, chez l'embryon d'Orvet* (Anguis fragilis *L.*). Note (*) de M. **Albert Raynaud** [1], présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'existence d'une relation entre l'ébauche du cortex surrénal et le mésonéphros fut découverte chez les Reptiles, par F. W. R. Weldon [2], en 1885; chez un embryon de *Lacerta muralis* de 4,5 mm, il observa une prolifération de la paroi médiane des corpuscules de Malpighi du mésonéphros, donnant naissance à un petit amas cellulaire qui croîtrait en deux directions : dorsalement pour former le cortex surrénal; ventralement en direction de la gonade pour former le réseau testiculaire. Des observations semblables furent faites en 1889, par C. K. Hoffmann [3] chez des embryons de *Lacerta agilis* plus âgés. Depuis, tous les auteurs ont critiqué les observations et les conceptions de Weldon et de Hoffmann : pour eux, les relations entre le mésonéphros et le cortex surrénal seraient incertaines ou ne représenteraient qu'un contact établi tardivement, d'une manière secondaire entre deux ébauches indépendantes (une mince lame mésenchymateuse séparerait d'ailleurs toujours ces ébauches). Pour ces auteurs, le cortex surrénal naît chez les Reptiles à partir de proliférations de l'épithélium cœlomique : c'est la conception formulée en 1885, par G. von Mihálkovics [4] à la suite de l'étude des embryons de *Lacerta agilis*, puis par H. Soulié [5] après étude d'embryons de *Lacerta muralis*, et par H. Poll [6] à la suite de ses recherches chez *Emys europæa* (il se formerait ici, des bourgeons surrénaux individuels); chez *Chrysemys marginata* B. M. Allen [7] admet que des cordons (« funnel-cords ») proliférés par l'épithélium cœlomique aux emplacements des anciens néphrostomes contribuent, par leurs extrémités distales, à la formation du cortex surrénal; chez les embryons d'*Alligator mississippiensis* et du lézard *Anolis carolinensis*, T. R. Forbes [8], [9], attribue la formation de l'ébauche cortico-surrénale à des proliférations de l'épithélium cœlomique naissant entre le bord médian de la glande génitale et la base du mésentère.

Ces divergences m'ont conduit à reprendre l'étude du développement du cortex surrénal des Reptiles; j'apporte ici les résultats essentiels des recherches [10] que j'ai entreprises à ce sujet chez 82 jeunes embryons d'Orvet (*Anguis fragilis*).

Chez les très jeunes embryons mesurant de 4,5 à 5,2 mm de longueur, l'épithélium externe de la capsule de Bowman des corpuscules de Malpighi du mésonéphros, présente, du côté médian, un court diverticule; ce dernier représente le point de jonction, déplacé sur le côté médian, du canal néphrostomial et de la vésicule mésonéphritique; ce diverticule et quelques cellules

adjacentes (vestiges du conduit néphrostomial) prolifèrent et forment un petit amas cellulaire qui s'étend sur le bord médian du mésonéphros (photographies 1 et 2).



Sections transversales (G × 500) à travers le mésonéphros de jeunes embryons d'Orvet. 1 et 2 : embryons de 5 et 4,8 mm; la paroi externe de la capsule de Bowman (p. ext. c. B.) forme du côté médian, un petit amas cellulaire (a. cell.) qui s'accroît chez les embryons de 5,2 mm (3) et arrive à ce stade (4) au contact de l'épithélium cœlomique (ép. c.). 5 : embryon de 6,5 mm; mésonéphros gauche; l'ébauche du cortex surrénal (c. s.) est toujours reliée à la paroi externe de la capsule de Bowman et placée dorsalement par rapport à l'ébauche de la glande génitale. (Ao, aorte; c. B., capsule de Bowman; gl., glomérule; Ve, veine.)

Au stade suivant (embryons de 5 à 6 mm) l'amas cellulaire mésonéphritique a augmenté de volume (photographie 3); par son bord ventral, il vient au contact de l'épithélium cœlomique qui commence maintenant à proliférer (photographie 4). A partir de ce stade l'examen histologique ne permet pas de décider si cet amas cellulaire d'origine mésonéphritique se développe indépendamment ou si des cellules proliférées par l'épithélium cœlomique, dans la zone de contact, s'adjoignent à lui.

Cet amas cellulaire, relié à la paroi épithéliale de chaque corpuscule de Malpighi, et situé entre ce corpuscule et la veine cardinale (ou la veine cave), constitue l'ébauche du cortex surrénal; cette ébauche est donc en continuité parfaite avec l'épithélium de la capsule de Bowman du mésonéphros, et présente une disposition segmentaire.

Chez les embryons un peu plus âgés (6 à 7 mm) l'ébauche du cortex surrénal se place dorsalement par rapport à l'ébauche de la glande génitale, et les cellules des deux ébauches viennent en contact; mais l'ébauche cortico-surrénalienne reste toujours reliée au corpuscule de Malpighi du mésonéphros (photographie 5); elle commence à s'en détacher chez les embryons plus âgés pesant de 40 à 60 mg, pour en être séparée chez les embryons pesant de 80 à 100 mg.

Le cortex surrénal de l'embryon d'Orvet a donc soit une origine purement mésonéphritique, soit une double origine, mésonéphritique et péritonéale. Des investigations sont en cours pour essayer d'établir si des cellules de l'épithélium cœlomique s'adjoignent ou non à l'ébauche mésonéphritique déjà formée. Cette étude, confirmant l'observation initiale faite par Weldon chez *Lacerta muralis*, établit que chez l'embryon d'Orvet, le cortex surrénal est, dès l'origine, en connexion avec le mésonéphros.

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) Avec l'assistance technique de Mlles J. Defoort et M. C. Roberge.

(2) W. F. R. Weldon, *Quart. J. micr. Sc.*, 25, 1885, p. 137-150.
(3) C. K. Hoffmann, *Z. f. wiss. Zool.*, 48, 1889, p. 260-300.
(4) G. von Mihálkovics, *Intern. Monatsschrift Anat. Hist.*, 2, 1885, p. 387-433.
(5) H. Soulié, *J. Anat. et Physiol.*, 39, 1903, p. 197-293.
(6) H. Poll, *Intern. Monatsschrift Anat. Hist.*, 21, 1905, p. 195-291.
(7) B. M. Allen, *Amer. J. Anat.*, 5, 1906, p. 79-94.
(8) T. R. Forbes, *Contr. to Embryol.*, n° 174, 1940, p. 129-155.
(9) T. R. Forbes, *Amer. J. Anat.*, 98, 1956, p. 139-158.
(10) A. Raynaud, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 1962, séance du 27 février.

(*Institut Pasteur,*
Service d'Embryologie expérimentale, Sannois, Seine-et-Oise.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur le rôle du mésenchyme dans la différenciation des glandes du proventricule chez le Poulet.* Note de M. **Michel Sigot**, présentée par M. Robert Courrier.

Après dissociation à la trypsine, l'épithélium du proventricule de 5 jours est capable de former des glandes à la suite d'une association à du mésenchyme proventriculaire de 5 jours. Cette induction n'a pas été produite jusqu'à présent par un autre mésenchyme.

Dans un travail préliminaire ([1]), nous avons comparé la différenciation du proventricule mis en culture sur trois types de milieux, suivant la méthode de Wolff et Haffen ([2]); nous avons pu, de la sorte, réaliser un milieu convenant particulièrement à cet organe.

Dans l'organisme, les glandes du proventricule commencent à s'invaginer au 6e jour d'incubation. L'épithélium de l'ébauche proventriculaire s'invagine en de très nombreux points et pénètre dans le mésenchyme. En explantant cette ébauche à 5 jours d'incubation, on peut observer la différenciation des glandes, mais celle-ci ne dépasse guère celle du 7e à 8e jour de l'évolution dans l'organisme. Néanmoins, cela est très suffisant pour l'étude des mécanismes entrant en jeu dans ce phénomène.

Au moment où commence l'invagination, l'ébauche du proventricule est composée de deux tissus : un tube épithélial (épithélium palissadique caractéristique du tube digestif) entouré d'un manchon de mésenchyme. Nous dissocions ces deux tissus par digestion à la trypsine (méthode de Moscona); nous isolons ainsi le tube épithélial; ensuite, nous transplantons ce tube sur le milieu de culture et nous l'associons à un autre tissu de nature mésenchymateuse; cette technique permet, d'une part l'étude des potentialités d'autodifférenciation des tissus, d'autre part l'analyse de leurs influences mutuelles.

Nous avons réalisé plusieurs types d'associations :

1° Association d'épithélium de proventricule de 5 jours avec du mésenchyme de proventricule de 5 jours : on obtient de la sorte une bonne différenciation de glandes (*fig.* 2), semblable à celle qu'on observe sur les explants de proventricule de 5 jours non dissociés (*fig.* 1).

2° Association d'épithélium de proventricule de 5 jours avec du mésenchyme de gésier de 5 jours (*fig.* 3); deux observations principales peuvent être faites :

a. il ne se forme jamais d'ébauche glandulaire;

b. l'épithélium a tendance à prendre l'aspect de l'épithélium du gésier, les cellules deviennent plus hautes et plus serrées que dans le proventricule normal.

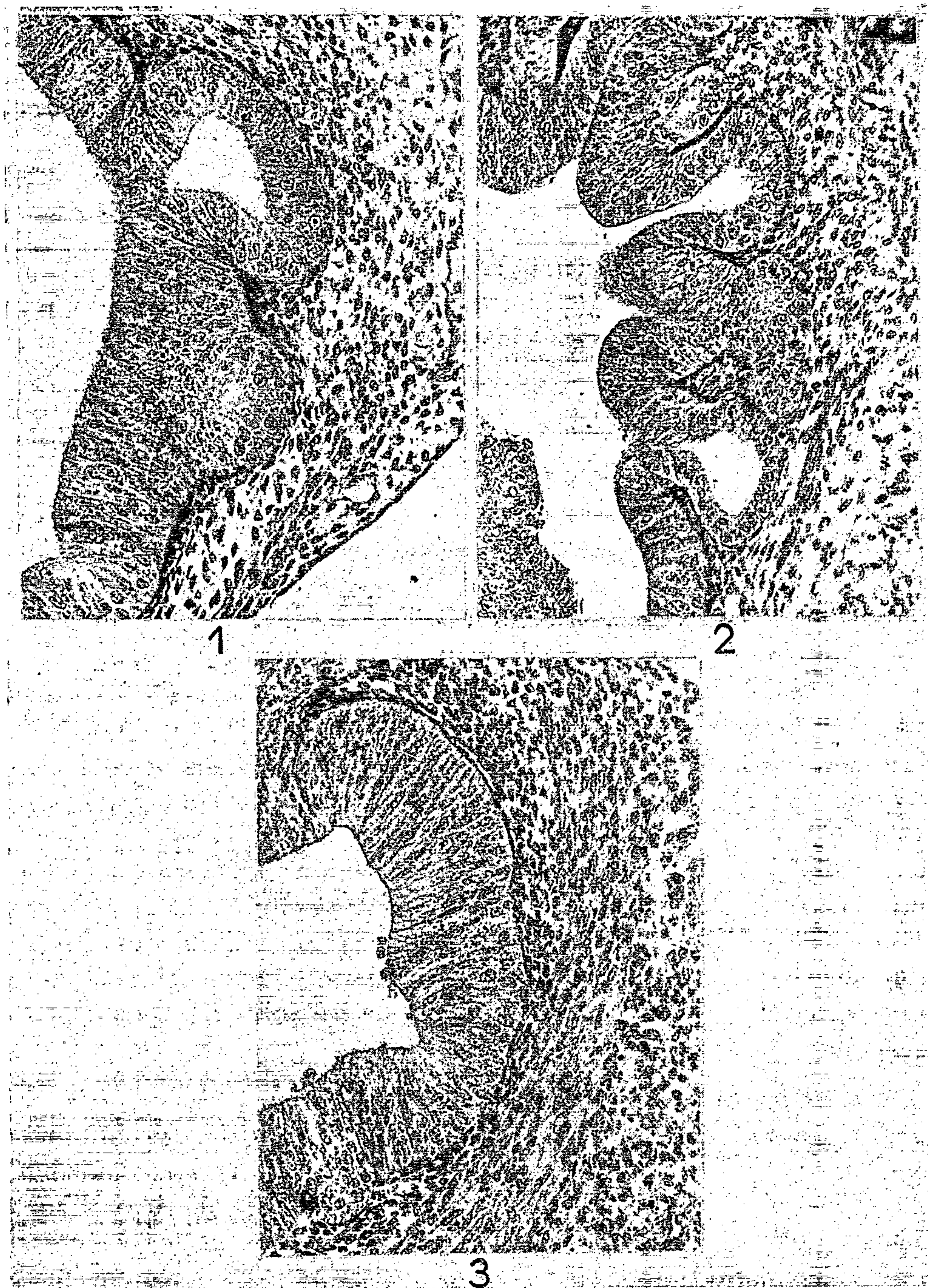


Fig. 1. — Coupe d'un proventricule explanté à 5 jours et cultivé pendant 6 jours : bonne différenciation glandulaire.

Fig. 2. — Coupe d'une réassociation d'épithélium et de mésenchyme de proventricule, après 6 jours de culture : bonne différenciation glandulaire.

Fig. 3. — Coupe d'une association d'épithélium de proventricule et de mésenchyme de gésier, après 6 jours de culture : pas de formation glandulaire.

Nous avons essayé de cultiver l'épithélium de proventricule de 5 jours seul : l'explant se transforme profondément. Il prend l'aspect d'une petite sphère aux parois extrêmement minces, distendues; les cellules s'aplatissent et perdent toute ressemblance avec leur aspect originel. Cela est dû sans doute au fait que le tissu explanté a un trop petit volume et manque de soutien. Nous avons alors réalisé deux autres types d'associations, dans le but de fournir à l'épithélium cet appui qui manquait précédemment :

3° Association de plusieurs tubes épithéliaux de 5 jours (trois par exemple) et,

4° Association d'épithélium de proventricule de 5 jours avec du mésonéphros de 8 jours et demi.

L'épithélium présente dans ces deux cas le même aspect, la différenciation est semblable à celle qui se produit dans le cas de l'association de l'épithélium avec du mésenchyme de gésier.

Ces résultats mettent en lumière le rôle du mésenchyme du proventricule dans le processus d'invagination de l'épithélium glandulaire. Cette induction n'a pas été produite jusqu'à présent par un autre mésenchyme. Nous rejoignons là les résultats de Grobstein ([3]), ([4]), Calame ([5]) et Dameron ([6]), relatifs à la différenciation d'autres organes. D'autre part, nous constatons que l'épithélium proventriculaire, livré à lui-même ou associé à d'autres mésenchymes (gésier, mésonéphros), se différencie en « épithélium de gésier ». Cette structure représente vraisemblablement la forme autodifférenciée de cet épithélium.

([1]) M. Sigot, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1210.
([2]) Ét. Wolff et K. Haffen, *Texas Rep. Biol. Med.*, 10, 1952, p. 463.
([3]) C. Grobstein, *J. exp. Zool.*, 124, 1953, p. 383-414.
([4]) C. Grobstein, *J. exp. Zool.*, 130, 1955, p. 319-340.
([5]) S. Calame, *Arch. Anat. micr. Morph. exp.*, 1961 (sous presse).
([6]) F. Dameron, *J. Embryol. exp. Morph.*, 9, 1961, p. 628-633.

(Laboratoire d'Embryologie expérimentale du Collège de France et du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Action localisée du gaz carbonique sur le développement de l'embryon de Poulet.* Note (*) de M. **Hubert Lutz**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'action d'une atmosphère modifiée sur le développement de l'œuf d'Oiseau a déjà été étudiée par différents auteurs [Gallera, 1951 (1); Rubsaamen, 1952 (2); Büchner, 1955 (3); Dietsche, 1955 (4), pour ne citer que les principaux]; ils plongent les œufs dans cette atmosphère pendant les 15 à 40 premieres heures de l'incubation et obtiennent ainsi des malformations variées portées par le même embryon. Or M. Reys-Brion (1956) (5) a mis en évidence la sensibilité différentielle de certaines ébauches de l'embryon de Poulet aux rayons X à différents stades du développement. Rugh (1954) (6) par la technique des rayons X sur l'embryon de Batracien, nous-même en collaboration avec Mme Lutz-Ostertag (1957) (7) par celle des ultrasons appliquée à l'œuf d'Oiseau, aboutissons à un résultat voisin, mais moins nuancé.

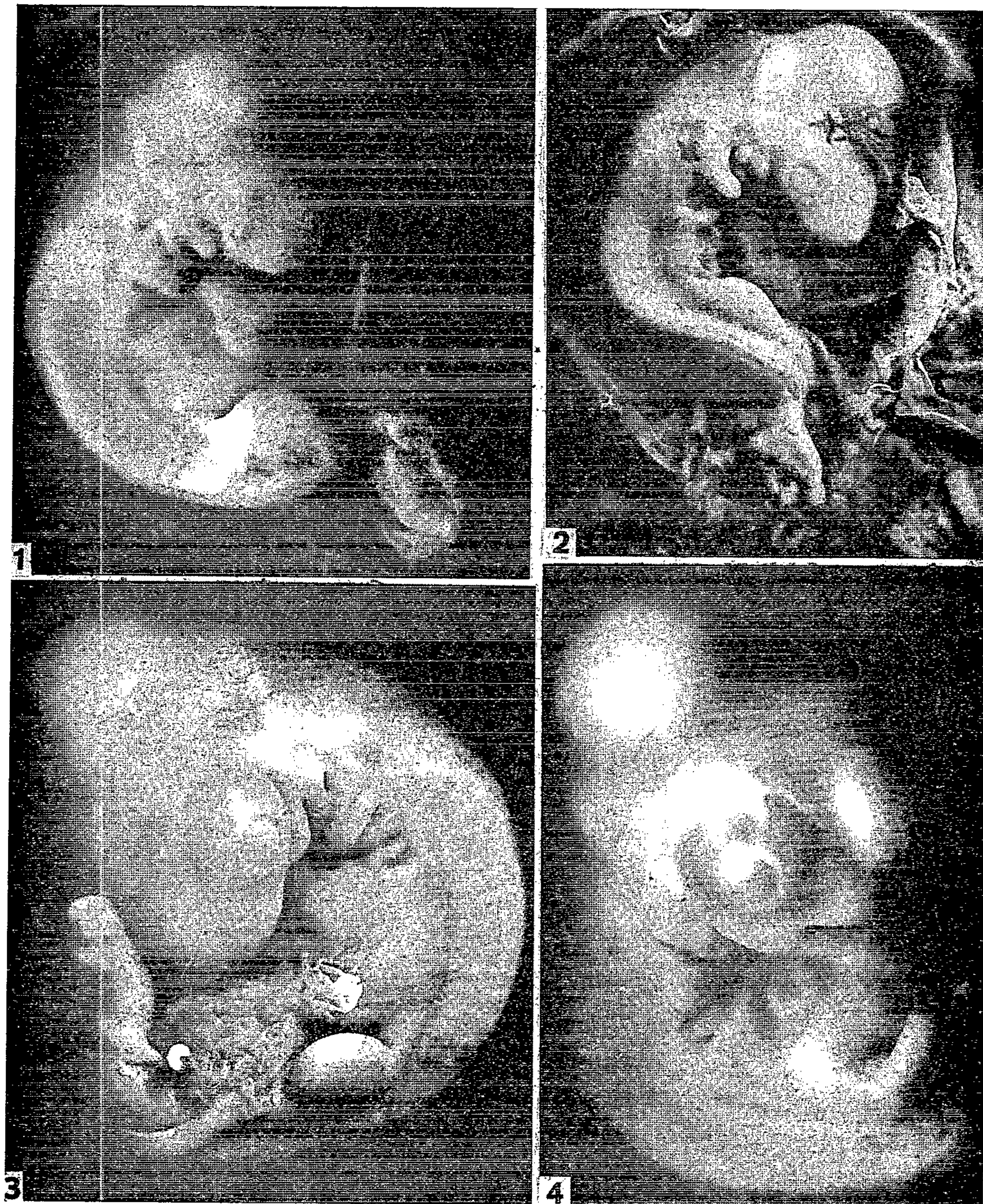
Nous nous sommes donc demandé à la suite des expériences effectuées en collaboration avec M. Lepy (1958) (8) s'il n'était pas possible d'obtenir des malformations localisées après action de CO_2 sur l'embryon d'Oiseau. P. Ancel (1950) (9), Landauer (1953) à la suite de leurs expériences de chimiotératogenèse étaient d'ailleurs déjà arrivés à un tel résultat.

Pour cela nous laissons incuber les œufs pendant 18 h et les plaçons ensuite à la température du laboratoire, dans un récipient dans lequel passe un léger courant de CO_2 humide, à pression ordinaire. Après 12 h de ce traitement, ils sont remis en incubation dans l'atmosphère normale à la température de 38 à 38°,5, pendant 3 à 3 jours et demi.

Dans ces conditions 33 embryons sur 126 [soit en %, 26 (+ 8, — 7,] sont monstrueux, mais fait notable, 20 de ces derniers [soit en %, 61 (+ 16, — 19,] ne présentent des anomalies qu'au niveau des régions moyenne et postérieure, alors que la région antérieure est normalement constituée; les 13 autres associent ces malformations à des anomalies souvent légères de la tête.

Dans une deuxième série d'expériences nous avons appliqué ce traitement à des embryons de 15 h d'incubation; 38 embryons sur 152 sont anormaux [soit en %, 25 (+ 8, — 7)], dont 12 seulement [soit en %, 31 (+ 17, — 14)] présentent des anomalies localisées à la région postérieure, les 26 autres ayant des anomalies antérieures et postérieures.

Enfin, dans une troisième série d'expériences portant sur un stade de 20 h d'incubation, 28 embryons sur 91 [soit en %, 30 (+ 5, — 9)] sont normaux, dont 11 [soit en %, 39 (+ 20, — 18)], présentent des anomalies localisées à la région postérieure. Une analyse des anomalies postérieures obtenues montre que celles-ci portent en premier lieu sur les somites;



Résultats obtenus par action du CO_2 sur l'œuf d'Oiseau incubé pendant 18 h.

1. Embryon de 4 jours microphtalme, forte lésion du matériel somitique à partir du niveau des ailes, absence de bourgeons de pattes; système nerveux dorsal et corde sensiblement normaux.
2. Embryon de 4 jours avec forte lésion somitique en avant des ébauches des pattes.
3. Embryon de 4 jours à région antérieure normale; la région postérieure forme un diverticule allongé avec système nerveux, corde normalement constitués et somites réduits, marqué aussi par l'absence de bourgeons de pattes.
4. Embryon de 4 jours hémisome avec *spina bifida*.

ils disparaissent ou sont vésiculeux soit sur toute la partie du corps située en arrière des ailes, soit uniquement en arrière des pattes; le système nerveux et la corde ne sont que faiblement altérés; la région postérieure du corps peut alors se présenter sous forme d'un diverticule vermiforme.

Dans d'autres cas, le système nerveux et la corde peuvent à leur tour disparaître soit en arrière des ailes, ce qui entraîne la formation d'embryons hémisomes, soit en arrière des pattes dont les bourgeons peuvent fusionner.

C'est donc au stade de 18 h d'incubation que nous obtenons les meilleurs résultats, mais comme cette indication ne correspond pas au stade réel du développement qu'on ne peut observer que sur un œuf préalablement ouvert (ce qui n'est pas notre cas) il est évident qu'à des stades un peu plus jeunes ou un peu plus âgés, des malformations du même type peuvent encore être obtenues, mais avec une fréquence moindre; ceci explique d'ailleurs en même temps pourquoi certains monstres observés au stade de 18 h d'incubation, présentent des anomalies de la région antérieure et de la région postérieure.

Ces résultats rappellent ceux, très nuancés, obtenus par E. Wolff (1936) ([10]) par la technique des rayons X localisés, sur l'embryon de Poulet du même âge. En ce qui nous concerne, nous pouvons seulement admettre que les lésions obtenues à un stade de 18 h, affectent la région alaire ou post-alaire, comme ce fut d'ailleurs aussi le cas pour M. Reyx-Brion. Les somites sont plus sensibles au CO_2 que le système nerveux et la corde. Ces résultats nouveaux permettent donc de conclure avec M. Reys-Brion à une sensibilité différentielle de certains organes : somites, système nerveux et corde. La sensibilité au CO_2 semble affecter essentiellement les cellules en voie de différenciation, ce que Rugh (1954) et M. Reys-Brion (1956) avaient déjà montré pour les rayons X.

Conclusion. — Une action ménagée du gaz carbonique sur l'œuf de Poule incubé préalablement pendant 18 h permet l'obtention d'embryons présentant des malformations localisées à la région postérieure du corps.

Il est intéressant de signaler à ce sujet une sensibilité différentielle des somites, du système nerveux et de la corde en voie de différenciation.

(*) Séance du 19 mars 1962.

([1]) J. GALLERA, *Acta anatomica*, 11, 1951, p. 550-584.
([2]) H. RÜBSAAMEN, *Beitr. Path. Anat. u. allg. Path.*, 112, 1952, p. 336-379.
([3]) F. BÜCHNER, *Beitr. Path. Anat. u. allg. Path.*, 115, 1955, p. 617-643.
([4]) A. DIETSCHE, *Beitr. Path. Anat. u. allg. Path.*, 115, 1955, p. 599-615.
([5]) M. REYS-BRION, *Arch. Anat. micr. et Morph. exp.*, 45, 1956, p. 342-383.
([6]) R. RUGH, *J. Cell. and Comp. Physiol.*, 43, suppl. 1, 1954, p. 39-76.
([7]) H. LUTZ et Y. LUTZ-OSTERTAG, *Arch. Anat. micr. et Morph. exp.*, 46, 1957, p. 307-324.
([8]) H. LUTZ et M. LEPY, *Bull. Soc. Zool.*, 133, 1958, p. 76-81.
([9]) P. ANCEL, *La Chimiotératogénèse*, Doin, 1950.
([10]) ET. WOLFF, *Arch. Anat. Hist. et Embryol.*, 22, 1936, p. 1-382.

(Laboratoire de Biologie animale de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.)

PHYSIOLOGIE OBSTÉTRICALE. — *Transmission placentaire d'urée* ^{14}C *chez les Primates*. Note (*) de MM. **Maurice Grynfogel**, **Donald L. Hutchinson**, **William T. Kelly** et **Albert A. Plentl**, présentée par M. Albert Policard.

L'injection de radiourée ^{14}C dans le sang maternel, le sang fœtal et le liquide amniotique de guenons à terme montre l'existence d'une perméabilité placentaire à double courant entre fœtus et mère, et un véritable échange entre liquide amniotique et fœtus, indépendamment des différences de concentration. La miction fœtale ne peut donc représenter la seule source possible du liquide amniotique, le fœtus pouvant se débarrasser librement de son urée endogène par transfert direct à sa mère.

Les concentrations de l'urée sont identiques dans les sangs maternel et fœtal et l'élévation artificielle ou pathologique de l'urée maternelle est suivie d'une équilibration rapide dans les deux circulations ([1]).

On admet donc que l'urée diffuse librement à travers la barrière placentaire. Mais la concentration de l'urée dans le liquide amniotique est élevée et elle augmente progressivement avec l'âge de gestation; or ceci est avancé comme une des preuves de l'origine urinaire par miction fœtale du liquide amniotique ([2]), ([3]). Les variations de volume de celui-ci seraient alors réglées par la déglutition fœtale et la libre diffusion vers la circulation maternelle à travers le placenta.

Pour vérifier ces mécanismes de transfert ([4]), on a injecté dans trois expériences différentes un mélange d'urée ^{14}C ($4\,\mu C/mM$) et d'eau tritiée (0,5 mC/ml) dans le sang maternel, le sang fœtal et le liquide amniotique de guenons Rhesus à terme et étudié les courbes de radioactivité dans les trois compartiments.

L'addition de tritium représente un moyen de contrôle ayant pour but de déceler une contamination ou une erreur dans les échantillons.

L'étude des courbes de radioactivité après injection du mélange traceur dans la circulation maternelle montre une distribution rapide dans le réservoir général d'urée et une dilution progressive par l'urée endogène.

« La période biologique » de l'urée s'établit à 4,3 h chez les primates alors qu'elle est de 8 h chez les humains ([5]). Ceci témoigne du métabolisme plus élevé des primates ([6]).

La comparaison des courbes d'urée ^{14}C et de tritium montre la différence de conduite de l'urée et de l'eau dans leur passage à travers le placenta.

Les deux substances traversent librement et rapidement le placenta mais la distribution de l'eau dans le compartiment extra-vasculaire fœtal est beaucoup plus rapide que celle de l'urée qui s'accumule temporairement dans la circulation fœtale.

La courbe de radioactivité dans le liquide amniotique suit une pente ascendante moins élevée mais régulière. Ceci revêt une certaine impor-

tance si l'on considère le problème de l'origine du liquide amniotique. En effet, si la miction fœtale était la seule source de celui-ci, la pente devrait être irrégulière, marquée par des paliers correspondant à l'émission d'urines fœtales. Nos données ne corroborent pas une telle hypothèse.

L'injection de radiourée dans la circulation fœtale montre l'existence d'un transfert simultané du fœtus à la mère et au liquide amniotique et le croisement de la courbe du liquide amniotique et de la courbe fœtale presqu'au maximum de celle-ci implique que le liquide amniotique tire la plus grande partie de son urée de la circulation fœtale.

L'injection de radiourée dans le liquide amniotique montre l'existence d'un échange entre liquide amniotique et fœtus. Ces deux expériences prouvent que la plus grande partie du transfert du liquide amniotique à la mère se fait par l'intermédiaire du fœtus.

Ces travaux précisent l'existence de certaines voies :

L'urée maternelle et fœtale est d'origine endogène, elle est rapidement distribuée dans le compartiment extra-vasculaire. La distribution de l'urée est cependant plus lente que celle de l'eau, mais plus rapide que celle du sodium.

L'urée franchit librement la barrière placentaire dans les deux sens, indépendamment des différences de concentration et il existe également un échange vrai entre liquide amniotique et fœtus. Par contre, il existe peu ou pas de transfert de la mère au liquide amniotique (1re expérience).

Du point de vue quantitatif, le transfert du fœtus à la mère est d'environ 2,1 mM/h/kg de poids fœtal et de la mère au fœtus de 2,0 mM/h/kg.

De plus, en supposant un réservoir d'urée de 86 mg/kg, le taux métabolique fœtal représente le 1/10e de l'échange placentaire total, soit environ 0,2 mM/h/kg de fœtus [1]. Il ne faut cependant pas manquer de souligner que les expériences avec traceur isotopique mesurent les transferts totaux. Le transfert « net » est probablement minime pour l'urée, il doit varier de 0 à 0,2 mM/h/kg, c'est-à-dire qu'il est à peu près comparable à celui de l'adulte.

En effet, le taux de formation de l'urée endogène est très certainement proportionnellement beaucoup plus faible chez le fœtus que chez l'adulte car le fœtus s'emploie à élaborer ses protéines et non à les cataboliser. Et c'est le catabolisme qui produit de l'urée contenant du carbone naturel qui pourrait diluer l'urée fœtale marquée.

Ceci permet donc de penser que le fœtus peut se débarrasser de toute son urée métabolique par transfert direct à la mère.

Le transfert de l'urée du sang fœtal au liquide amniotique est d'environ 0,05 mM/h soit 3,0 mg.

Pour une concentration moyenne de 20 mg pour 100 ml d'urine fœtale, ceci supposerait une miction de 360 ml d'urine fœtale dans le liquide amniotique par 24 h.

En conclusion, on peut établir :

1° que l'urée franchit librement la barrière placentaire dans les deux sens;

2° que le liquide amniotique tire la plus grande partie de son urée de la circulation fœtale, mais que ceci n'implique pas la miction fœtale comme source principale du liquide amniotique;

3° que le fœtus peut se débarrasser de son urée endogène par transfert direct à la mère sans nécessité d'un cycle surajouté : miction dans le liquide amniotique ou réabsorption par le tractus gastro-intestinal.

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) J. NEEDHAM, *Chemical Embryology*, Cambridge University Press, 3, 1931, p. 1531.
(2) M. J. LUCK et E. T. ENGLE, *Amer. J. Physiol.*, 88, 1929, p. 230.
(3) J. ANSELMINO, *Arch. J. Gynaek.*, 138, 1929, p. 710.
(4) A. A. PLENTL, *Progress report* VI, février 1961.
(5) D. RITTENBERG, *Isotopes in biochemistry*, Ciba Foundation, 1951, p. 190.
(6) W. S. SPECTOR, *Handbook of biological data*, Philadelphia and London, W. B. Saunders Co., 1956, p. 258.

(*Department of Obstetrics and Gynecology,
College of Physicians and Surgeons, New York*
et *Clinique Obstétricale de Toulouse, Hôpital de La Grave.*)

BIOLOGIE. — *Sur la régénération des gonades d'*Asterina gibbosa (*Pen*). Note (*) de MM. **Théodore Lender** et **Michel Huet**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Asterina gibbosa régénère les gonades qui ont été excisées. Les cellules germinales, venant du sinus génital, colonisent les glandes génitales régénérées.

On sait ([1]) que la régénération est possible chez *Asterina gibbosa*, mais que celle-ci s'effectue lentement.

Le problème de la régénération des glandes génitales a été posé par Hauenschild ([2]). D'après cet auteur, *Asterina gibbosa* ne présente pas de régénération de ces organes; nous avons donc pensé qu'il serait intéressant de reprendre cette étude sur *Asterina gibbosa.*

Nous avons effectué deux types d'opérations :

— Incision de la paroi interradiale et ablation de la gonade de cet interradius.

— Ablation totale d'un interradius avec les glandes génitales et un secteur du cordon génital de l'anneau aboral.

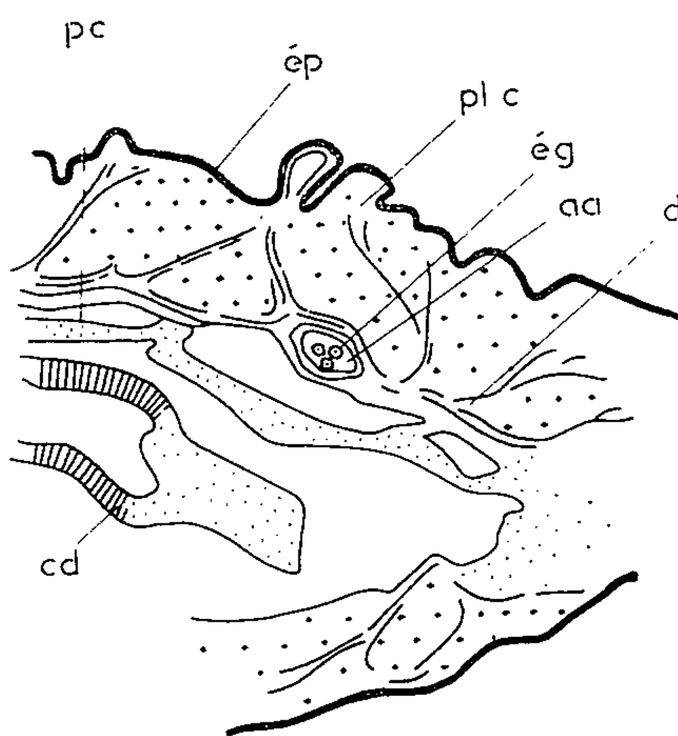


Fig. 1. — Régénération de l'anneau génital aboral.
a. a., anneau aboral; c. d., cœca digestifs; c. g., canal génital; d, derme; e. g., éléments germinaux; ep, épiderme; g, gonade; p, pilier; p. c., paroi cœlomique; pl. c., plaque calcaire.

Ces opérations ont porté sur 30 Astéries. La région des gonades a été étudiée sur coupes entre quinze jours et dix mois après l'opération.

Résultats. — Après ablation d'un interradius, on observe une contraction des bords de la blessure entre lesquels se forme une membrane anhyste. Sous celle-ci, un coagulum apparaît à l'intérieur duquel des éléments lésés sont phagocytés. Des cellules se placent sous la membrane anhyste; en se différenciant, elles donnent naissance à un nouvel épiderme. C'est le phénomène de cicatrisation; la blessure est fermée.

Pendant ce temps, une lame cellulaire ferme le cœlome et édifie ensuite la nouvelle paroi cœlomique. Puis les structures dermiques se mettent en place. La lame péritonéale, invagination de la paroi cœlomique, limite progressivement les cœca digestifs néoformés.

A ce stade, la régénération proprement dite de l'appareil génital commence. Une étude sur coupe du cordon génital de l'anneau aboral,

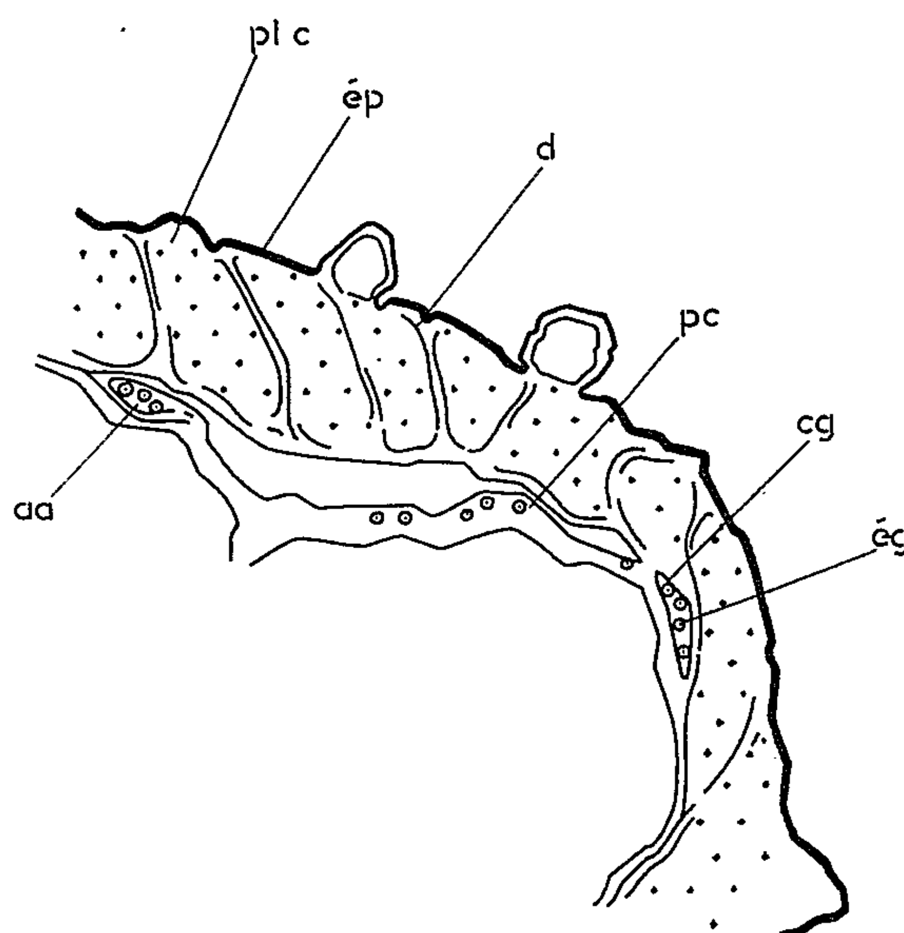


Fig. 2. — Régénération du canal génital radial.

a. a., anneau aboral; c. d., cœca digestifs; c. g., canal génital; d, derme; e. g., éléments germinaux; ep., épiderme; g, gonade; p, pilier; p. c., paroi cœlomique; pl. c., plaque calcaire.

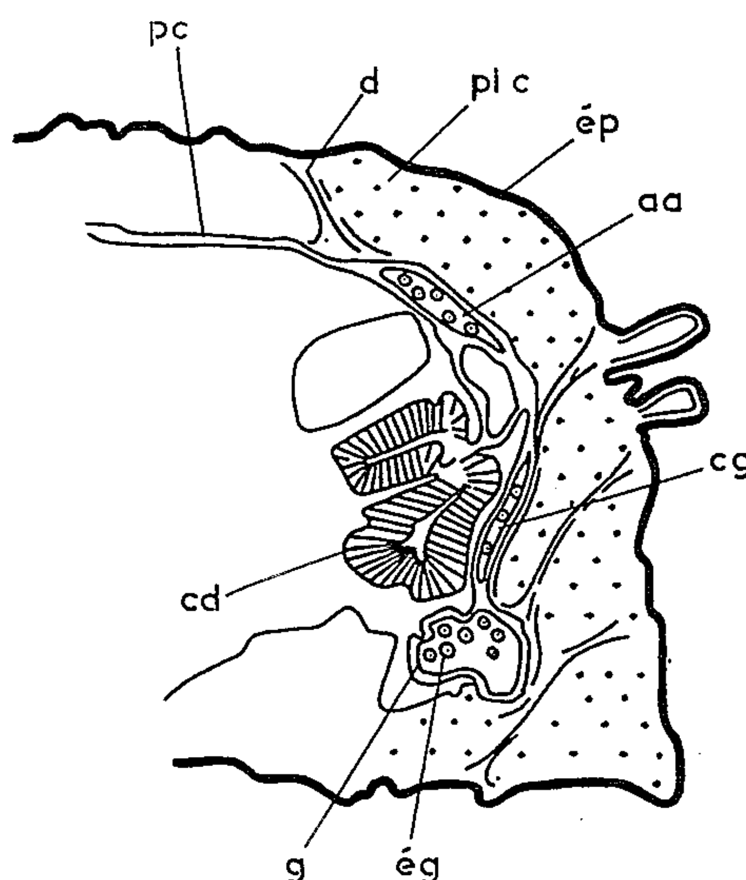


Fig. 3. — Régénération de la gonade.

a. a., anneau aboral; c. d., cœca digestifs; c. g., canal génital; d, derme; e. g., éléments germinaux; ep, épiderme; g, gonade; p, pilier; p. c., paroi cœlomique; pl. c., plaque calcaire.

près de la section, montre une division des éléments germinaux dès le troisième jour qui suit l'opération.

La formation progressive de l'anneau et du cordon génital suit celle de la paroi cœlomique. Les gonies du cordon génital s'insinuent dans l'espace limité par la paroi cœlomique et le derme. Ces gonies sont bien visibles au milieu de groupes de cellules qui, en se différenciant, vont édifier les parois, alors que la délamination ne s'est pas encore totalement effectuée. C'est le mouvement circulaire de la régénération de l'anneau génital aboral (*fig.* 1).

Un changement de direction, perpendiculaire à la première, amène le cordon génital à se diriger vers l'interradius, tandis que la différenciation progressive de la paroi du cœlome et son décollement du derme tendent à reformer les canaux génitaux envahis par les cellules germinales. C'est le mouvement radial de la régénération de l'appareil génital (*fig.* 2).

Les phénomènes de croissance s'accentuent; le nombre des éléments germinaux croît et leur accumulation au niveau préoral de l'interradius, donne naissance à la première ébauche de la gonade. A ce niveau, les éléments germinaux montrent de nombreuses divisions (*fig.* 3).

L'étape suivante est celle de la formation des canaux éjaculateurs. Certains animaux, et ceci dix mois après l'opération, ne présentent qu'un seul canal, parfois même celui-ci n'a pas encore atteint la face orale.

Nos expériences d'excision montrent pour la première fois que l'appareil génital d'*Asterina gibbosa* peut se régénérer. La gonade se reconstitue à partir des parois du cœlome et est colonisée par les cellules germinales qui ont subsisté dans l'anneau génital aboral.

Deux problèmes se posent à propos de la régénération des gonades d'*Asterina gibbosa* : l'origine du matériel à partir duquel s'édifie l'organe; les relations entre la migration des cellules germinales et la régénération des gonades. Une Astérie dépourvue de cellules germinales peut-elle régénérer une gonade ?

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) L. Cuénot, *Traité de Zool.*, Grassé, XI, 1948, p. 212.

(2) C. Hauenschild, *Zool. Jahrb.*, 65, 1954, p. 43-53.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N.,
Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Agenésie partielle des canaux de Müller, provoquée par la greffe de testicules embryonnaires chez l'embryon de Poulet.* Note (*) de M. **Jean Jacques Thiébold**, présentée par M. Robert Courrier.

L'introduction précoce d'un greffon testiculaire dans le cœlome d'un embryon de Poulet a pour effet de freiner considérablement le développement des canaux de Müller pendant la phase d'indifférence sexuelle de sorte que ceux-ci — en règle générale — n'ont pas atteint le cloaque au moment où entrent en jeu les phénomènes de la régression.

Les travaux de J. H. Gaarenstroom (1939) [1] et de R. Stoll (1948) [2] ayant montré que les hormones androgènes (Androstérone, Testostérone) injectées précocement (à 2 jours) entraînent l'agenésie partielle des canaux de Müller chez l'embryon de Poulet, il m'a paru intéressant de savoir si, dans les cas de greffes cœlomiques de testicules embryonnaires à des embryons de 2 jours, l'absence des conduits müllériens qu'on peut constater à 14 jours (Ét. Wolff, 1940) [3] est le résultat d'une régression à partir du stade indifférencié de 7 jours ou, au moins en partie, celui d'une agenésie intervenant avant ce stade.

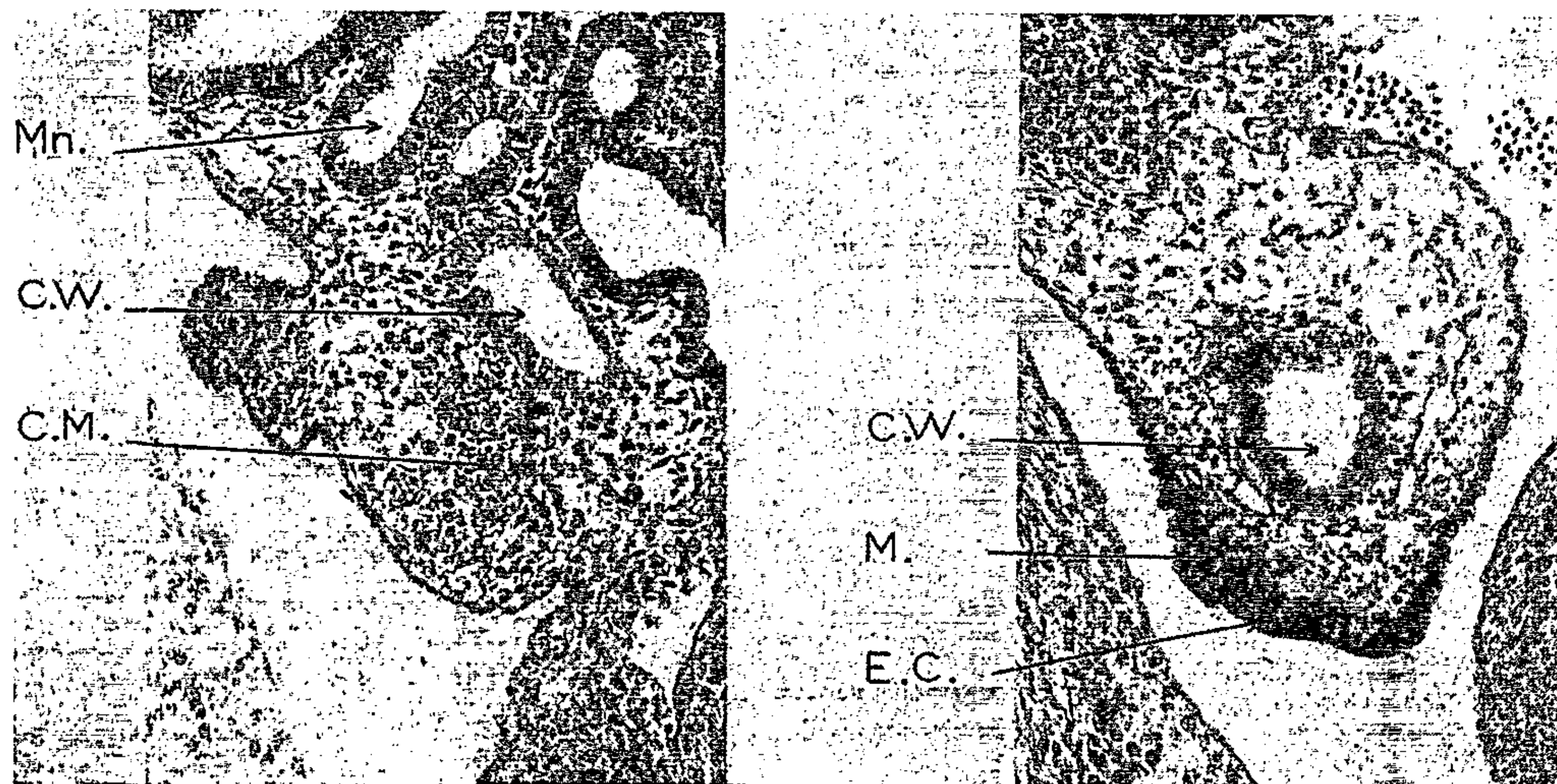


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Coupe transversale au niveau de l'extrémité caudale du segment müllérien formé (1/3 postérieur du mésonéphros) chez un embryon porteur d'un greffon testiculaire au stade 34 (8 jours et demi) (G × 288).

Fig. 2. — Coupe transversale en arrière du mésonéphros montrant l'absence du canal de Müller entre le canal de Wolff et l'épithélium cœlomique chez le même embryon (G × 288).

C. M., canal de Müller; C. W., canal de Wolff; E. C., épithélium cœlomique épaissi en regard du canal de Wolff; M, concentration de mésenchyme précédant dans l'organogenèse normale la différenciation du canal de Müller; Mn, mésonéphros.

J'ai donc utilisé la technique mise au point par Ét. Wolff (1947) ([3]) pour pratiquer un certain nombre de greffes de fragments testiculaires d'embryons de 9 à 17 jours dans la somatopleure d'embryons hôtes de 50 h environ (stade 23 à 27 somites). Les embryons ainsi opérés sont sacrifiés entre le début du 7e jour et la fin du 9e jour de l'incubation (stades 30 à 35) ([4]). L'état de leur tractus génital est comparé à celui d'embryons porteurs d'un greffon témoin de fragments de foie ou de mésonéphros d'une part, à celui d'autres embryons n'ayant subi aucune opération, d'autre part.

Ces expériences font ressortir que la présence d'un greffon testiculaire à partir du 3e jour empêche — à de rares exceptions près (3 embryons sur 15 retenus aux stades 33, 34 et 35) — le canal de Müller d'atteindre le cloaque avant qu'interviennent les processus de régression. L'étude attentive de l'état du développement müllérien chez les embryons aux stades successifs conduit à penser qu'il s'agit d'un freinage du développement plutôt que d'un arrêt pur et simple de celui-ci à un stade donné. Il semble bien, en effet, qu'entre le 8e et le 9e jour, les canaux de Müller incomplètement développés continuent leur cheminement vers le cloaque.

A partir de la fin du 9e jour (stades 34-35), des phénomènes de nécrose commencent d'affecter le conjonctif entourant les canaux de Müller et l'épithélium du canal lui-même. Ces processus, qui ne paraissent pas anticipés par rapport à la normale, aboutiront à la disparition complète du segment müllérien formé chez tous les embryons — quel que soit leur sexe génétique — ainsi que l'a montré Ét. Wolff et que j'ai pu le constater moi-même chez des individus autopsiés à 14 jours.

Ces résultats apportent un argument à la thèse selon laquelle le testicule embryonnaire est responsable du développement incomplet des canaux de Müller chez les embryons mâles de certains vertébrés comme le Camæléon (Leroy, 1956) ([5]) ou la Roussette (Thiébold, 1954-1961) ([6]), ([7]). Ils montrent une similitude d'action entre les androgènes de synthèse et l'hormone du testicule embryonnaire du Poulet.

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) J. H. Gaarenstroom, *J. Exp. Zool.*, 82, 1939, p. 31-46.

(2) R. Stoll, *Arch. d'anat. Microsc. et de Morphol. Exp.*, 37, 1948, p. 333-346.

(3) Ét. Wolff, *Arch. d'anat. Microsc. et de Morphol. Exp.*, 36, 1946, p. 69-90.

(4) V. Hamburger et H. L. Hamilton, *J. Morph.*, 88, 1951, p. 49-92.

(5) F. Leroy, *Arch. Biol.*, 67, 1956, p. 657.

(6) J. J. Thiébold, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 88, 1954, p. 130-145.

(7) J. J. Thiébold, *C. R. Soc. Biol.*, 1961 (sous presse).

(*Institut de Zoologie et d'Embryologie expérimentale, Faculté des Sciences, 12, rue de l'Université, Strasbourg.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Sur la régénération de l'uropode du Crustacé* Idotea baltica (*Aud.*). Note (*) de Mlle **Mireille Glaizal**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les uropodes d'*Idotea*, en forme de volets recouvrant les pléopodes respiratoires, sont composés de deux articles aplatis séparés par une suture transversale. L'article proximal a son bord externe épaissi et porte une longue soie à l'extrémité distale de ce bord. L'insertion de l'uropode sur le pléotelson s'effectue suivant une longue ligne longitudinale dont, seule, la portion antérieure livre passage aux muscles moteurs de l'appendice. Cette disposition particulière offre des conditions favorables à l'exploration des facultés régénératrices de cette région articulaire.

1° Une section dans l'article distal de l'uropode est toujours suivie d'une régénération normale. Dans l'article proximal, par contre, la régénération est souvent légèrement anormale : la suture transversale peut être incomplète et l'article proximal peut porter plusieurs soies.

2° L'ablation totale de l'uropode avec une portion de la région articulaire est suivie, dans environ 75 % des cas, de la régénération d'un uropode normal ou pourvu de soies supplémentaires.

Dans 25 % des cas, la régénération est *atypique :* au lieu d'être foliacé, le régénérat est épaissi en direction verticale; des deux articles, le premier au moins est fortement renflé. Par leur aspect général, ces appendices atypiques ressemblent plus aux péréiopodes qu'aux uropodes normaux. Leur insertion sur le pléotelson s'effectue par la région antérieure de la zone articulaire normale, qui s'est fortement élargie, alors que sa portion postérieure s'est refermée.

3° Les ablations les plus importantes compatibles avec la survie impliquent l'élimination de la totalité de la zone d'articulation de l'uropode extirpé avec une portion étendue du pléotelson, respectant la région anale, mais dépassant le plan sagittal en arrière de cette région. Après de telles ablations, la régénération de l'uropode fait totalement défaut, même après plusieurs mues post-opératoires. Le pléotelson se reconstitue avec une forme asymétrique, sans trace de cavité articulaire.

Dans la moitié de ces cas, on observe une curieuse hypertrophie latérale du pléotelson, qui s'élargit considérablement dans sa partie antérieure, au niveau de la cavité articulaire manquante. Liée à l'absence de cavité articulaire pour l'uropode, cette hypertrophie peut être comparée aux *hypertrophies compensatrices* constatées dans certains sclérites de la région céphalique lorsque les appendices voisins ne sont pas régénérés (1).

Contrairement à ce qui a été observé pour d'autres appendices de l'Idotée, il est donc possible de réaliser une ablation suffisamment étendue pour supprimer définitivement toute régénération de l'uropode. Mais le

« *territoire* de régénération » de l'uropode dont l'existence est suggérée par ce résultat s'étendrait largement sur le pléotelson.

4° Il est possible d'extirper partiellement la zone longitudinale d'insertion de l'uropode sans amputer complètement l'appendice, mais en conservant soit sa région proximale, soit à la fois son extrémité proximale et son extrémité distale. Les interventions de ce type engendrent avec une fréquence inaccoutumée (46 cas sur 55) des formations multiples, doubles ou triples, disposées dans des plans variés, qui se maintiennent au cours des mues successives, ne régressant que très rarement.

Dans le cas où l'extrémité distale de l'uropode est conservée, l'un de ces régénérats multiples correspond à une régénération « inverse », en direction distale-proximale, les autres résultant d'une régénération directe à partir du moignon proximal. Certaines de ces formations multiples sont donc conformes au schéma théorique des « *formations triples par fracture* » (Przibram), qui n'avait pu encore être reproduit expérimentalement. Dans tous les cas, ces formations multiples vérifient, dans leur latéralité, — toujours décelable grâce à la présence de la soie externe, — la loi de symétrie de Bateson : deux composants voisins sont symétriques l'un de l'autre par rapport à leur plan bissecteur.

Parmi ces régénérats multiples, on observe des régénérats atypiques semblables aux précédents et toujours insérés sur la portion antérieure de la zone articulaire normale. Enfin, on peut observer dans ce type d'intervention des hypertrophies du pléotelson comparables à celles qui se manifestent quand l'uropode complètement extirpé n'est pas régénéré. Elles paraissent liées ici à l'absence de la partie antéro-dorsale de l'articulation.

Résumé. — L'extirpation totale de l'uropode d'*Idotea* avec sa région articulaire et une portion du pléotelson supprime définitivement toute régénération de l'uropode et provoque dans certains cas une hypertrophie du pléotelson. Des lésions de la zone articulaire engendrent généralement des formations multiples. Les régénérats dont la base d'insertion sur le pléotelson est réduite à sa portion antérieure sont atypiques, renflés et non foliacés.

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) J. Varese, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3399; *Ann. Fac. Sc. de Marseille*, 31, 1961.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Marseille.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Répercussion de l'influence des rayons* γ *dans la descendance de* Sitophilus sasakii *Takashashi* (*Coléopt. Curcul.*). Note (*) de M. **Paul Nardon**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

L'irradiation des parents a pour conséquence de diminuer la fertilité et le poids des descendants, et d'augmenter leur durée de développement. Ces effets se transmettent d'une génération à l'autre sans qu'il soit besoin de recourir à la sélection. Alors que les deux premiers tendent à disparaître, l'augmentation de la durée du développement est stable pendant au moins dix générations.

Les expériences sont conduites à la température de 27°,5 et 75 % d'humidité. Chaque imago dispose en moyenne de 20 grains de blé par jour pendant les périodes de ponte, qui sont de deux semaines en général. Le tableau résume les résultats obtenus.

1. *Le poids* n'a été mesuré que chez les descendants d'irradiés à 8 000 r. La diminution est très nette par rapport aux témoins en F_2 ($p = 0{,}001$ pour les mâles et $p = 0{,}005$ pour les femelles). Elle tend à s'effacer en F_3 ($p = 0{,}05$) et s'annule en F_5. Il n'y a pas d'interaction entre le sexe et l'irradiation. Si l'on étudie la dispersion des poids, on constate qu'elle augmente chez les descendants d'irradiés, à la fois par l'apparition d'individus de poids plus faible et plus élevé.

2. Parallèlement à l'action sur le poids, on note une diminution de *la fertilité* chez les descendants d'irradiés, aussi bien à 5 000 r qu'à 8 000 r. (Cet effet avait déjà été repéré jusqu'en F_2 chez les descendants de 8 000 r au cours d'expériences préliminaires). Les moyennes rapportées dans le tableau ont été établies à partir d'un assez grand nombre de femelles pondeuses et de mâles (en moyenne plus de 70 couples par génération).

Caractères étudiés.	Dose (*r*).	Moyennes au cours des générations successsives.					
		Parents.	F_1.	F_2.	F_3.	F_4.	F_5.
Poids (1/100e mg)......	8 000	-	-	125,52	133,00	-	143,00
	Témoins		-	144,88	138,18	-	144,00
Fertilité (nombre d'imagos par femelle et par jour)...............	5 000	0,08	2,42	2,62	3,18	3,07	-
	Témoins	4,82	4,37	4,01	4,19	3,82	-
	8 000	0,01	0,48	0,67	1,34	1,36	-
	Témoins	3,30	3,60	3,50	3,92	3,25	-
Durée de développement (jours).	5 000	-	32,92	32,99	32,68	32,78	32,60
	Témoins	-	31,48	31,07	31,35	31,84	31,79
	8 000	-	34,11	36,41	35,61	35,59	36,06
	Témoins	-	31,14	31,58	32,81	32,01	32,03

On constate que dans les deux séries la fertilité des parents est très affectée par 5 000 r et surtout 8 000 r ([1]). De plus, cet effet se répercute chez les descendants bien que l'expérimentateur ne procède à aucune

sélection : les taux de fertilité par femelle restent signficativement inférieurs à ceux des témoins jusqu'en F_4 où l'on a $p = 0{,}05$ pour 5 000 r et $p = 0{,}001$ pour 8 000 r. L'effet est statistiquement plus marqué chez les descendants de 8 000 r.

Un calcul de variance intra-inter effectué sur les moyennes des cinq générations montre que seule la fertilité des deux séries témoins reste homogène. L'augmentation observée chez les descendants d'irradiés est, par contre, significative, et parallèle dans les deux séries. Il y a deux niveaux d'hétérogénéité : entre P et F_1 et entre F_2 et F_3.

On peut donc conclure que l'irradiation abaisse le taux de fertilité des descendants d'irradiés, d'autant plus que la dose est plus forte, mais cet effet semble s'effacer progressivement par paliers successifs, un palier couvrant deux générations. Une évaluation plus grossière a été faite à la 9e génération pour la série 5 000 r et à la 10e pour la série 8 000 r : il subsiste encore un écart important avec les témoins. Sokoloff [2] trouve également après une dose de 3 000 r chez *Tribolium* un abaissement de la fertilité des mâles F_1.

3. En ce qui concerne la *durée de développement*, le tableau montre qu'elle est accrue dans les deux séries issues d'irradiés. La différence avec les témoins n'est que de quelques jours mais elle est très significative. Ici encore l'effet de 8 000 r est plus important que celui de 5 000 r : pour les cinq générations, on a $M_8 = 35{,}10$ jours et $M_5 = 32{,}84$ jours ($p = 0{,}001$). Contrairement à ce qu'on observe pour la fertilité, les moyennes restent stables pendant ces cinq générations (variance intra-inter). Une évaluation faite à la 10e pour la série 5 000 r et à la 11e pour la série 8 000 r montre que la différence avec les témoins reste tout aussi significative ($p = 0{,}05$) : on a $M_5 = 35{,}13$ (témoins $= 34{,}26$) et $M_8 = 35{,}78$ (témoins $= 34{,}31$).

Il semble donc qu'on puisse affirmer que l'effet de 5 000 r et de 8 000 r sur la durée de développement se répercute intégralement sur dix générations au moins.

Cette transmissibilité de modifications physiologiques induites par le rayonnement et intéressant l'ensemble de la population étudiée, est un phénomène difficilement explicable pour l'instant. Les trois hypothèses qu'on peut envisager : sélection, mutation ou « Dauermodifikation » ne semblent pas pouvoir résoudre complètement le problème. Sans doute plusieurs processus interviennent-ils. On peut concevoir que l'irradiation entraîne, d'une part des effets génétiques intrinsèquement transmissibles, et d'autre part, des effets simplement physiologiques plus facilement sujets à régulation.

Il n'est sans doute pas inutile de souligner la liaison qu'on rencontre fréquemment entre la fertilité, le poids et la durée de développement. Leurs variations sont presque toujours corrélatives : la fertilité et le poids diminuent alors que la durée de développement augmente, ou inversement. Les insecticides peuvent induire ainsi des modifications du type de celles

que nous observons, mais suivies d'une régulation rapide ([3]), ([4]). Schneider([5]) observe également chez *Tribolium*, par action d'extrait thyroïdien, une augmentation de poids et une accélération de la croissance transmissibles pendant quatre et cinq générations.

L'ensemble de ces faits suggère la possibilité d'induire chez les Insectes, par des techniques différentes, un déséquilibre peut-être endocrinien et susceptible d'entraîner des modifications corrélatives de la durée de développement, du poids, et de la fertilité.

(*) Séance du 19 mars 1962.

([1]) P. Laviolette et P. Nardon, *Bulletin Biologique* (sous presse).
([2]) A. Sokoloff, *Tribolium Information Bulletin*, 4, 1961, p. 28-33.
([3]) S. Afifi et H. Knutson, *J. Econ. Ent.*, 29, 1956, p. 310-313.
([4]) J. M. Grayson, *J. Econ. Ent.*, 46, 1953, p. 124-127.
([5]) B. A. Schneider, *Biol. Bull.*, 80, 1941, p. 208-227.

(Laboratoire de Biologie, I. N. S. A., Lyon.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La toxine figurée de* Bacillus thuringiensis. *Production enzymatique de substances solubles toxiques par injection.* Note (*) de Mlle **Marguerite Lecadet** et M. **Daniel Martouret**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le chyle contenu dans l'intestin antérieur des larves de Pieride du chou, réagissant sur le cristal de *Bacillus thuringiensis Berliner* libère, *in vitro*, des substances toxiques par injection. La dialyse du lysat permet de séparer deux fractions de poids moléculaire différent provoquant les mêmes symptômes.

Les travaux de Hannay (1) sur *B. thuringiensis Berliner*, de Angus (2) sur *B. thuringiensis* var. *Sotto* ont montré que la toxicité des cultures de ces souches vis-à-vis des larves de lépidoptères, est liée à la présence d'un cristal formé au cours de la sporulation, dont la nature protéique (3), (4) et la solubilité en milieu alcalin (pH > 11,0) ont été observées par ces mêmes auteurs. Les symptômes d'intoxication survenant à la suite de l'ingestion par *Bombyx mori* L. de suspensions de cristaux ou de solutions provenant de leur solubilisation alcaline, ont été décrits par Angus (4). Ces mêmes préparations, injectées dans la cavité hémocœlique n'engendrent aucun effet toxique. Le passage par le tube digestif semble donc nécessaire à l'apparition de la toxicité. On savait déjà (4) que la solubilisation des cristaux pouvait être obtenue avec des broyats d'intestin de *Bombyx mori* L. dont le pH était de 9,5, et l'un de nous a montré (5), (6) que les cristaux sont solubilisés par le chyle prélevé dans l'intestin antérieur de *Pieris brassicæ* L. à pH 9,5.

On pouvait alors supposer l'existence dans le tube digestif de Pieride d'une ou plusieurs enzymes, capables de libérer à partir des cristaux, la toxine directement active sur l'organisme. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons incubé, *in vitro*, des cristaux de *B. thuringiensis Berliner* et du régurgitat intestinal de *Pieris brassicæ*, puis nous avons éprouvé l'activité du lysat, par ingestion forcée et par injection.

Les suspensions de cristaux utilisées ont été préparées par émulsion du mélange spores-cristaux en tétrabromoéthane et séparation de la phase aqueuse (7). Le chyle contenu dans l'intestin antérieur des larves de Pieride est obtenu par régurgitation provoquée, centrifugé et le surnageant est précipité par le méthanol à 45 %. Par solubilisation du précipité en tampon bicarbonate M/10 pH 9,5 et traitement sur Sephadex G-75, on obtient une préparation enzymatique qui est incubée avec les cristaux (2,5 mg/ml), en présence de l'acide éthylène-diamine-tétraacétique (EDTA) 10^{-3} M, à 30°, avec agitation. La lyse totale des cristaux survient dans les 3 h. Le lysat est centrifugé, puis dialysé contre une solution de tampon phosphate M/100 pH 8,0 (TP 8). On obtient une fraction non dialysable qui est ramenée au volume initial et une fraction

dialysable qui est concentrée au dixième du volume initial. Ces deux fractions sont stérilisées sur bougie et leur activité est comparée à celle de deux préparations témoin : *a.* une suspension de cristaux traitée par NaOH 0,05 N ; *b.* une suspension incubée en présence du seul tampon.

L'activité des préparations ainsi obtenues est éprouvée sur des chenilles de Pieride, élevées en insectarium, après leur quatrième âge larvaire : 5 μl de préparations amenées à pH 8,0 sont administrés à chaque larve, par ingestion forcée ou par injection dans la cavité hémocœlique.

Chez l'espèce considérée, le processus d'intoxication est le suivant : un arrêt de l'alimentation se manifeste dans les premières heures, il est suivi de léthargie et de paralysie générale, la mort survient dans les jours qui suivent. La réduction de la consommation de l'aliment ([8]) et la mortalité ont été retenues comme critères pour apprécier l'efficacité des préparations ([5]). Dans ces conditions, les toxicités obtenues par injection ou ingestion forcée des lysats de cristaux sont identiques et se traduisent par un arrêt de l'alimentation quasi total et une mortalité élevée. Les extractions alcalines de cristaux donnent aussi per os ces mêmes symptômes toxiques, mais par injection on n'observe jamais qu'une très faible mortalité sans aucune réduction de consommation.

		Ingestion forcée.				Injection.			
	Conc. N (μg/ml).	Réduction (*) de consommation (%).	Mortalités (**) 3ᵉ j.	5ᵉ j.	10ᵉ j.	Réduction (*) de consommation (%).	Mortalités (**) 3ᵉ j.	5ᵉ j.	10ᵉ j.
Fraction non dialysable :									
non diluée	225	99	7	10	10	96	10	10	10
diluée 1/10ᵉ en TP 8	22,5	99	5	7	10	82	6	7	8
» 1/100ᵉ »	2,25	85	2	8	9	35	1	3	6
» 1/500ᵉ »	0,45	26	3	4	6	24	6	9	9
précipitée par $SO_4(NH_4)_2$ (50 % S)	17	97	10	10	10	100	10	10	10
et redissoute en TP 8	0,68	99	8	9	10	74	6	8	10
Fraction dialysable :									
non diluée	224	96	8	10	10	98	10	10	10
diluée 1/2 en TP 8	112	97	8	10	10	97	10	10	10
» 1/10ᵉ »	22,4	96	8	10	10	97	10	10	10
Témoins :									
Dissolution par NaOH 0,05 N	252	100	8	10	10	0	2	3	4
Cristaux incubés en TP 8	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TP 8 + EDTA	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Chyle régurgité	–	0	0	1	1	0	0	0	0

(*) La réduction de consommation est appréciée sur des lots de 10 surfaces standard de feuille de chou, le poids moyen de chaque lot étant identique ([8]). Chaque surface est offerte à l'un des individus d'un groupe de 10 chenilles dont le poids moyen est identique à celui des autres groupes. Les pourcentages de réduction de consommation sont exprimés en comparant la surface moyenne d'aliment consommé par individu dans chaque lot traité, à la surface moyenne consommée dans des lots témoins dont les chenilles ont été traitées avec 5 μl d'eau stérile, suivant le rapport

$$\text{Réduction al.} = 100 - \frac{100 \times \text{surface consommée par lot traité}}{\text{S consommée par témoin}}.$$

(**) La mortalité est exprimée sur les mêmes lots de 10 individus aux 3ᵉ, 5ᵉ et 10ᵉ jours suivant l'expérience.

Les résultats portés sur le tableau montrent que la lyse enzymatique libère deux fractions séparables par dialyse, et également toxiques, par ingestion et par injection. Il semble donc qu'un même motif toxique soit porté par des molécules de tailles différentes : dans la fraction non dialysable, par une molécule précipitable par le sulfate d'ammoniaque à 50 % de saturation et dont le poids moléculaire, à en juger par son exclusion par le Sephadex G-75, est supérieur à 45 000, dans la fraction dialysable par une molécule dont le poids moléculaire est au maximum de l'ordre de 12 à 15 000. Cette activité est sensible à la chaleur, un chauffage de 10 mn à 70°, pour la fraction non dialysable, à 90° pour la fraction dialysable la diminue fortement.

L'apparition de la toxicité par injection n'est pas due à une simple dissolution. En effet, la solubilisation du cristal par la soude, ne conduit pas à un produit toxique dans ces conditions. L'action de la préparation enzymatique de Pieride est donc complexe : dissolution du cristal, rupture des chaînes protéiques qui conduit à au moins deux fragments de dimensions inégales, libération du groupement toxique.

Cette dernière activité transforme le cristal, qui peut être considéré comme une protoxine, en toxine vraie, active par injection.

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) C. L. HANNAY, *Nature*, 172, 1953, p. 1004.

(2) T. A. ANGUS, *Nature*, 173, 1954, p. 1545.

(3) C. L. HANNAY, *Canad. J. Microb.*, 1, 1955, p. 694-710.

(4) T. A. ANGUS, *Canad. J. Microb.*, 2, 1956, p. 111-121, 122-131 et 416-426.

(5) D. MARTOURET, *C. R. XIe Congr. Int. Ent.*, Vienne, 1960 (sous presse).

(6) D. MARTOURET, *C. R. XIIIe Symp. de Phytia. Phyto.*, Gand, 1961, p. 1116-1126.

(7) T. A. ANGUS, *J. Insect Path.*, 1, 1959, p. 152-170; H. DE BARJAC et M. LECADET, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3160.

(8) A. BURGERJON, *Ann. Épiphyties*, 1962 (sous presse).

(*Laboratoire des Polyosides, Institut Pasteur*
et *Laboratoire de Lutte biologique et de Biocœnotique, I. N. R. A., Versailles.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Toxicité du chromate et du molybdate de sodium à l'égard du Lapin.* Note (*) de M. **Pham-Huu-Chanh**, présentée par M. René Fabre.

Afin de compléter les données fragmentaires jusqu'ici réunies sur la toxicité immédiate du chromate ([1]) et du molybdate de sodium ([2]) pour le Lapin, nous avons institué de nouveaux essais. Les sels sont dissous à la concentration de 100 mM pour 100 ml de sérum physiologique et administrés par perfusion intraveineuse lente continue dans la fémorale; les vitesses de perfusion sont choisies pour que la mort survienne en 60 ± 15 mn.

Les animaux ont été répartis en deux lots, l'un anesthésié à l'uréthane, l'autre non anesthésié. Tous les sujets étaient des mâles issus d'un même élevage. Les résultats sont homogènes avec le chromate de sodium, assez dispersés avec le molybdate de sodium. Ils s'expriment par les données ci-après (essais réalisés sur un nombre total de 61 animaux) :

Doses mortelles moyennes en millimolécules par kilogramme (perfusion intrafémorale).

Lapins.	Chromate de sodium.	Molybdate de sodium.
Anesthésiés	1,97	2,07
Non anesthésiés	1,67	1,17

Ces données appellent deux remarques. D'une part, on observe que la tolérance est plus élevée pour le lapin anesthésié que pour le lapin non anesthésié; ce fait est particulièrement net pour le molybdate de sodium. D'autre part, on observe, surtout pour le lapin anesthésié, que les toxicités immédiates des deux sels essayés sont très voisines; or les réponses que donnent à l'égard du chromate et du molybdate de sodium le Chien, le Rat ou la Souris, font apparaître au contraire la toxicité du chromate de sodium nettement supérieure ([3]), ainsi qu'il résulte du tableau ci-dessous :

Animal en expérience.	Voie d'introduction.	Expression des résultats.	Doses toxiques (mM/kg). Chromate de sodium.	Molybdate de sodium.
Chien chloralosé	Intraveineuse	DL en 1 h	1,45	15,59
Rat non anesthésié	Intrapéritonéale	DL_{50} en 24 h	0,37	2,44
Souris non anesthésiée.	»	DL_{50} en 24 h	0,32	1,35

La symptomatologie des intoxications réalisées sur le Lapin dans les conditions expérimentales adoptées est marquée pour les deux sels par des spasmes gastro-intestinaux accompagnés de débâcles diarrhéiques.

La mort survient par arrêt respiratoire; le chromate détermine une chute tensionnelle très régulièrement progressive, tandis que le molybdate provoque des poussées tensionnelles accompagnées de chutes brusques, cette instabilité tensionnelle se répercutant fidèlement sur l'amplitude et le rythme respiratoires.

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) H. A. Braun, L. M. Lusky et H. O. Calvery, *J. Pharm. Exp. Therap.*, 87, 1946, p. 119; F. Cavalli et V. Gessaga, *Arch. inter. Pharmacodyn. Ther.*, 62, 1939, p. 330; K. B. Lehmann, *Die Bedentung der Chromate für die Gesundheit der Arbeiter*, J. Springer, Berlin, 1914; V. Mauro, *Folia Medica*, 24, 1938, p. 776.

(2) R. Agnoli, *Arch. int. Pharmacodyn. Ther.*, 64, 1933, p. 235; Gmelin, *Helfter-Hand. exper. Pharmakol.*, 3, n° 2, 1935, p. 231.

(3) F. Caujolle, D. Meynier et Pham-Huu-Chanh, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2667; F. Caujolle, D. Meynier et Pham-Huu-Chanh, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 3762.

(*Centre de Recherches sur les Toxicités de Toulouse, C. N. R. S.*)

VIROLOGIE. — *Définition d'un événement critique thermosensible dans le cycle du poliovirus* (1). Note (*) de MM. **André Lwoff**, **Bernard Roizman** et Mme **Marguerite Lwoff**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le poliovirus de type I, de *rt* 38°,5, ne se multiplie pas à 40°. Son développement aux températures inhibitrices peut être obtenu si, après 35 à 120 mn à 40°, les cellules infectées sont maintenues 5 mn à basse température (15 à 36°) et transférées ensuite à haute température (40-43°). La nature de l'événement critique thermosensible de la reproduction virale est discutée.

La température optimale pour le développement du poliovirus est gouvernée par le génotype de celui-ci. Par exemple, une souche donnée se multipliera normalement à 40° alors que la température optimale pour certains de ses mutants est 36°. Le développement de ces mutants est inhibé de 90 % à 38°,5 (*rt* = 38°,5) et ne se produit pas du tout à 40°. L'analyse de la reproduction d'une souche de *rt* 38°,5 a révélé un fait singulier : un événement spécifique impliquant des liaisons hydrogène ne peut avoir lieu à 40° ou au-dessus et le défaut de cet événement exclut la multiplication virale (2). Cette conclusion est fondée sur : la diminution, par l'eau lourde, des effets des températures supra-optimales, l'inhibition par l'urée du développement viral et la suppression de cette inhibition par D_2O (3).

Cependant il est apparu que, lorsque les cellules sont infectées avec des préparations de virus de titre élevé (extrait centrifugé, non dilué, de cultures infectées) et que les températures hautes sont mises en œuvre tardivement, le développement viral se poursuit complètement et mieux à 43 ou à 40 qu'à 36°. Nous nous proposons de montrer que l'événement thermosensible a lieu à une période critique du développement viral et que, si l'on permet à cet événement de se produire par une baisse de température durant la phase critique, la souche de *rt* 38°,5 se multipliera de façon optimale à 43°.

Des cellules KB sont infectées avec une préparation de poliovirus de type I, de *rt* 38°,5, contenant par millilitre 6.10^7 unités formant des plages. Après lavage, la suspension cellulaire est agitée dans un bain-marie. Elle est maintenue à 40° pendant un temps donné, puis transférée à 36° ou à température plus basse pendant des temps divers et enfin reportée à 40 ou 43°. Après 1 h 45 mn de séjour à 40° (phase initiale) et 30 mn à 36°, le virus se développe parfaitement à 43°. Le temps de séjour à 36° a été finalement réduit à 5 mn, ce qui suffit à assurer un rendement sub-optimal. Lorsque le passage à 36° a lieu après 45 ou après 150 mn, le rendement final est notablement inférieur au rendement maximal. Si les fioles sont laissées 5 mn à 25 ou à 15°, la multiplication virale se poursuit à vitesse réduite (*fig.* 1 B). La reproduction après passage de 5 mn à 5° est nulle

ou très faible. Dans les conditions de nos expériences — fioles de 100 ml renfermant 10 ml de milieu — la température, après transfert d'un bain-marie à un autre, est équilibrée en 2 mn environ. L'avantage de cette technique est de limiter la période pendant laquelle agit la température basse et permet d'analyser ses effets. Ce qu'il convient de retenir c'est que, après 1 h 45 mn à 40°, un séjour de 5 mn à 36, 25 ou 15° suffit à assurer le développement viral à 43° alors qu'un séjour continu à 40° entrave complètement la multiplication du virus.

L'événement critique thermosensible présente donc quatre caractéristiques essentielles : 1° il implique des liaisons hydrogène qui ne peuvent se former aux températures supra-optimales (40°); 2° il se produit en un temps

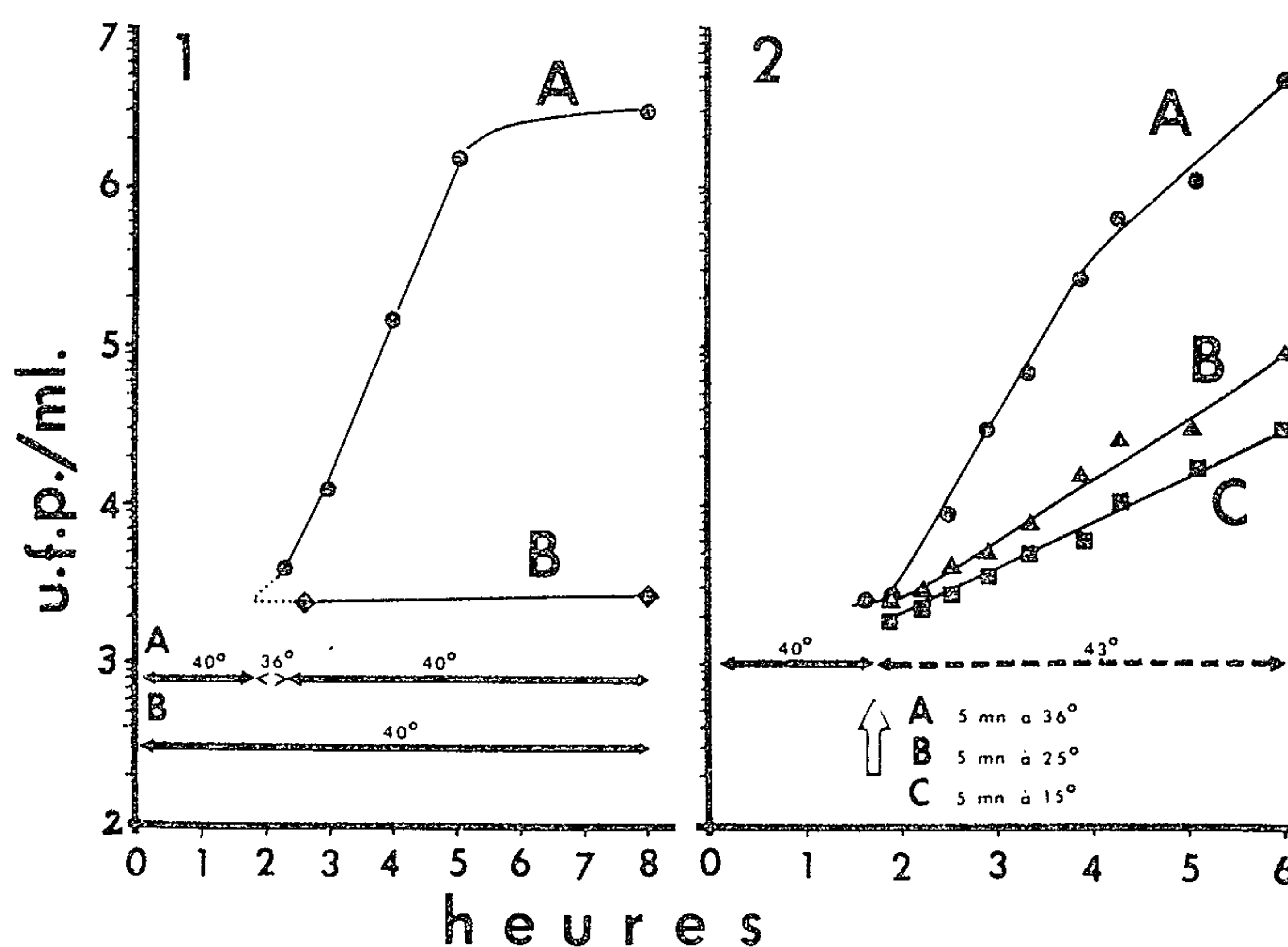


Fig. 1 et 2. — Développement du poliovirus en fonction de la température.
1 : A, 1 h 40 mn à 40°, 5 mn à 36 puis 40°; B, 40°.
2 : 1 h 40 mn à 40°, puis 5 mn à 36° (A), à 25° (B) et à 15° (C), puis 43°.
En ordonnées, nombre d'unités formant des plages par millilitre.

très court; 3° la période à laquelle il se produit est limitée, c'est-à-dire qu'on peut distinguer dans le cycle une phase optimale; 4° il détermine la vitesse de la multiplication ultérieure du virus.

Pour tenter de comprendre la nature de l'événement, il convient de se souvenir que, dans des cellules infectées maintenues de façon continue à température supra-optimale, on ne peut mettre en évidence d'ARN (acide ribonucléique) infectieux (¹). La synthèse d'ARN viral, qui ne saurait avoir lieu durant la courte phase thermosensible, se déroule donc après l'événement critique. De plus, il apparaît qu'à la suite de cet événement, qui prend place durant la phase thermosensible, un système est synthétisé qui gouverne la vitesse de la multiplication ultérieure du virus. Une hypothèse simple fait intervenir un système enzymatique.

.....

Des polymérases qu'on sait fixées fortement sur les acides nucléiques sont nécessaires à la duplication de ceux-ci. Qu'une polymérase doive intervenir pour la duplication de l'ARN viral est évident. Si cette polymérase existait ou était accessible dès l'infection de la cellule, la multiplication du matériel génétique du virus commencerait au début de la phase initiale. Or, cette multiplication n'a lieu qu'après passage à basse température. Il est donc permis de supposer que ce qui est bloqué par les températures élevées est un événement qui permet la synthèse d'une polymérase, par exemple : association messager/ribosome ou bien activité du système ribosome/messager. La vitesse de multiplication de l'ARN doit dépendre du nombre de molécules d'enzyme formées et ce nombre sera lui-même fonction des événements qui ont préparé cette formation, du temps durant lequel les cellules infectées sont maintenues à « basse » température et, naturellement, de cette température même. On constate qu'après passage à basse température et retour à température élevée la formation de virions est exponentielle (*fig.* 1 et 2) au début et qu'il existe effectivement une relation entre la vitesse de développement et la température à laquelle a été soumis le système cellule/virus durant la phase thermosensible. Cela est parfaitement compréhensible si, par exemple, la vitesse de développement est gouvernée par la probabilité de la rencontre polymérase-ARN.

En résumé, les souches virales capables ou non de se développer à 40° semblent différer par la thermosensibilité d'un événement unique impliquant des liaisons intra- ou intermoléculaires. Nous pensons que cet événement se produit au niveau du système ribosome/messager et que son défaut exclut la synthèse d'une ARN-polymérase.

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Foundation » des États-Unis d'Amérique.

(2) A. Lwoff et M. Lwoff, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 469-477, 478-489 et 490-504.

(3) A. Lwoff et M. Lwoff, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 771.

(4) H. Koprowski, R. Carp, T. W. Norton, B. Cohen et S. Plotkin, in *Second International Conference on live poliovirus vaccine*, Pan American Health Organization, Washington, 1960, p. 53-65.

(*Service de Physiologie microbienne, Institut Pasteur, Paris.*)

IMMUNOCHIMIE. — *Sur la nature de la spécificité antigénique du sérum de Cheval traité par le formol et la chaleur.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Pérez**, M[lles] **Cécile Sergent** et **France Péroux**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le sérum ainsi traité acquiert une spécificité antigénique différente de celle du sérum normal : c'est l'albumine, modifiée par ce traitement, qui est, pour la plus grande part, le support de cette nouvelle spécificité.

On sait que le plasma de Bœuf traité — dans des conditions données ([1]) — par le formol et la chaleur (plasma dit despécifié) a une spécificité antigénique différente de celle du plasma normal ([2]). Le traitement du sérum de Cheval par la même technique que celle utilisée pour « despécifier » le plasma de Bœuf entraîne également un changement de spécificité antigénique de ce sérum. En effet, on constate — aussi bien par la technique de précipitation quantitative de Heidelberger que par l'immuno-électrophorèse — que les immunsérums de Lapin anti-sérum normal de Cheval ne précipitent pas avec le sérum despécifié et que, inversement, les immunsérums anti-sérum de Cheval despécifié ne précipitent pas avec le sérum normal de Cheval. Le traitement par le formol et la chaleur entraîne donc bien la disparition de la spécificité originelle du sérum et l'apparition d'une nouvelle spécificité antigénique ([3]).

Quel est le support de cette spécificité antigénique du sérum de Cheval traité par le formol et la chaleur ? Remarquons, tout d'abord, que le le sérum normal renferme un grand nombre d'antigènes tandis que le sérum despécifié ne paraît renfermer que des complexes de protéines plus ou moins dénaturées par la chaleur. C'est ainsi que l'électrophorèse en cellule montre que les albumines et globulines sont remplacées par un groupe relativement homogène de macromolécules dont la vitesse de migration est différente de celles des molécules initiales ([4]) et que l'immuno-électrophorèse ne montre qu'un arc de précipitation net. La spécificité du sérum despécifié serait donc supportée par un complexe de spécificité différente de celles des protéines du sérum normal. On peut penser que la spécificité antigénique de ce complexe est différente de celles des protéines normales du sérum soit parce que les molécules qui s'unissent pour former le complexe forment un édifice totalement différent des parties constituantes, soit parce que certaines des molécules constituantes ont subi une modification structurale supportant cette nouvelle spécificité. Ceci nous a conduit à examiner la réaction des protéines du sérum traitées par le formol et la chaleur avec l'immunsérum anti-sérum despécifié et tout d'abord celle de l'albumine. Notre choix s'est porté sur l'albumine

pour plusieurs raisons : 1° il est possible d'obtenir une albumine cristallisée immunologiquement pure et les modifications de propriété de cette protéine ne pourront donc être rapportées qu'aux modifications de cette protéine elle-même sans être faussée par la formation de complexes; 2° après l'action du formol et de la chaleur, l'albumine forme une solution parfaitement limpide; 3° les globulines totales traitées par le formol et la chaleur dans les conditions de la despécification, forment généralement des suspensions instables et, parfois coagulent. Tout se passe donc comme si, dans le sérum despécifié, les albumines maintenaient en solution stable les autres protéines plus ou moins dénaturées. Les résultats de la réaction de précipitation quantitative entre l'immunsérum anti-sérum de Cheval despécifié et l'albumine formolée chauffée sont rapportés dans le tableau suivant :

Addition de quantités variables d'antigène
(sérum despécifié et albumine formolée chauffée pendant des durées de temps variables)
à 1 ml *d'immunsérum anti-sérum de Cheval despécifié.*

Quantité d'antigène ajoutée en mg d'azote.	Antigène. Sérum despécifié.			Albumine formolée et portée à 100°.			Albumine formolée chauffée 1 h.			Albumine formolée chauffée 12 h.		
	N précipité.	N anticorps.	Surnageant.	N précipité.	N anticorps.	Surnageant.	N précipité.	N anticorps.	Surnageant.	N précipité.	N anticorps.	Surnageant.
0,008...	0,038	0,030	A	0,070	0,062	A	0,060	0,052	A	0,050	0,043	A
0,015...	0,072	0,056	A	0,100	0,085	A	0,105	0,090	A	0,094	0,075	A
0,038...	0,156	0,118	A	0,155	0,117	?	0,176	0,138	O	0,146	0,107	O
0,057...	0,220	0,163	A	0,167	0,110	G	0,212	0,155	G	0,174	0,116	G
0,076...	0,256	0,180	G	0,177	0,101	G	0,236	0,160	G	0,198	0,120	G
0,15....	0,360	-		0,165	-		0,267	-		0,252	-	

La lettre A signifie la présence d'anticorps dans le surnageant et G celle d'antigène.

N. B. — Le sérum de Cheval normal et l'albumine normale ne précipitent pas avec cet immunsérum. L'albumine seulement formolée donne une trace de précipitation.

On voit donc que l'albumine formolée chauffée est le composant majeur qui supporte la spécificité antigénique du sérum despécifié. Cette propriété de l'albumine formolée apparaît par un chauffage très bref, augmente avec la durée de chauffage, passe par un maximum (vers 3 h de chauffage), puis diminue. Ces faits sont d'autant plus curieux que l'albumine formolée ne perd que très lentement par chauffage la propriété de précipiter avec les sérums anti-albumine normale ([5]) et que, d'autre part, un chauffage très prolongé de l'albumine formolée ne permet pas de mettre en évidence l'apparition d'une nouvelle spécificité ([6]). On voit donc, cependant, que l'albumine formolée subit un changement structural important par le chauffage puisqu'elle est responsable, pour la plus grande partie, de la spécificité antigénique du sérum despécifié.

. . . .

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) Le plasma, amené à une concentration en protéines de 5 %, est additionné de quantités suffisantes de formol pour réaliser une concentration en aldéhyde formique de 0,25 %. Après 16 h de réaction à la température du laboratoire, la solution est neutralisée à pH 7,2-7,3 avec de l'ammoniaque puis chauffée, en ampoule scellée, dans un bain-marie bouillant pendant 1 h (M. COULOT, *Thèse Méd. Bosc.*, Lyon, 1953).

(2) J. J. PÉREZ et C. SERGENT, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1861; J. J. PEREZ, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 887.

(3) Certains immunsérums anti-sérum despécifié donnent une légère réaction croisée avec le sérum de Cheval normal. Cette réaction, visible à l'immunoélectrophorèse, n'est pas appréciable par la technique de Heidelberger.

(4) J. HIRTZ, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 35, 1953, p. 859. L'électrophorèse sur milieu solide (papier, gélose, etc.) semble montrer que les complexes du sérum despécifié seraient sous forme d'une solution polydispersée (agrégats de tailles variables).

(5) J. J. PÉREZ, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1181.

(6) J. J. PÉREZ et C. SERGENT, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 204.

(*Institut Pasteur, Paris.*)

A 15 h 35 mn l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 15 h 45 mn.

L. B.

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 19 février 1962.)

Verso de la couverture, à la rubrique des Ouvrages présentés ou reçus, 3e ligne, et p. 1364, même rubrique, 4e ligne en remontant, *au lieu de* Muséum national des sciences naturelles, *lire* Muséum national d'Histoire naturelle.

(*Comptes rendus* du 26 février 1962.)

Note présentée le même jour, de MM. *Jean Godart* et *Gérard Baravian*, Influence d'une tension continue sur le temps de désionisation d'un tube TR à gaz :

Page 1602, 2e ligne, *au lieu de* Godard, *lire* Godart; 23e ligne (dernière ligne), *au lieu de* ci-dessous, *lire* ci-dessus.

Page 1603, 20e ligne, *au lieu de*

$$-dn = \left(-D\nabla_n^2 - \mu E\frac{dn}{dz}\right)dt,$$

lire

$$-dn = \left(-D\nabla^2 n - \mu E\frac{dn}{dz}\right)dt.$$

Page 1603, 27e ligne, *au lieu de*

$$\nabla_n^2(\mu E/D,\ (dn/dz) + n(1/D\tau) = 0,$$

lire

$$\nabla^2 n + (\mu E/D)\ (dn/dz) + n(1/D\tau) = 0.$$

(*Comptes rendus* du 12 février 1962.)

Note présentée le 5 février 1962, de MM. *Jean Huet* et *Jacques Dreux*, Action de l'acétone et du nitrométhane sur les dialcyl-2.2 hydroxy-5 tétrahydrofurannes :

Le graphique figurant page 1290, ne concerne pas cette Note.

(*Comptes rendus* du 29 janvier 1962.)

Note présentée le 22 janvier 1962, de M. *Jean Meffroy*, Sur un nouveau cas particulier du problème des trois corps :

Page 818, deuxième membre de l'égalité (3), *au lieu de* $\text{cogt}\,\theta$ —, *lire* $\text{cotg}\,\theta$ —.

» 820, deuxième membre de la dernière égalité, *au lieu de* $(\alpha^2 + \ddot{\gamma}^2 \sin^{-2}\theta)^{-\frac{3}{2}}$, *lire* $(\alpha^2 + \gamma^2 \sin^{-2}\theta)^{-\frac{3}{2}}$; *au lieu de* $\left(\left(\mathcal{R} u_2 - 2(1+m_1)^{\frac{1}{2}} m_1^{-\frac{1}{2}} \alpha^{\frac{1}{2}}\right)\right)^3$, *lire* $\left(\mathcal{R}\left(u_2 - 2(1+m_1)^{\frac{1}{2}} m_1^{-\frac{2}{1}} \alpha^{\frac{1}{2}}\right)\right)^3$.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de janvier 1962.

(*Suite et fin.*)

Proceedings of the third Japan Congress on testing materials. Kyoto, the Japan society for testing materials, 1960; 1 fasc. 28 cm.

Claude Bernard einführung in das Studium der experimentellen Medizin (*Paris* 1865), in *Sudhoffs Klassiker der Medizin*, Band 35, ins deutsche ubertragen von Paul Szendrö und biographisch eingeführt und Kommentiert von Karl E. Rothschuh. Mit einem Anhang : *Zur Bibliographie des Schrifttums von und über Claude Bernard* von Rudolph Zaunick. Leipzig, Johann Ambrosius Barth, 1961; 1 vol. et 1 fasc. 19,5 cm.

Annuaire pour l'an 1962 publié par le Bureau des Longitudes. Paris, Gauthier-Villars; 1 vol. 20 cm.

Travaux du Centre de recherches et d'études océanographiques, publiés sous la direction de V. Romanovsky, tome IV, nouvelle série, fasc. I, II, III, 1961; 1 fasc. 27 cm.

Carte tectonique de Madagascar à l'échelle de 1 300 000e, par Henri Besairie, d'après les travaux du Service géologique et de la Société des Pétroles de Madagascar; 1 planc. 84 × 59,5 cm.

Madagascar, *carte minière* à l'échelle de 1 250 000e, par Henri Besairie; 1 pl. 71,5 × 53,5 cm.

Institut des Parcs nationaux du Congo et du Ruanda-Urundi. Exploration du Parc national Albert, Mission G. F. De Witte (1933-1935). Fasc. 97. 1. *Perlidæ* (*Plecoptera*), by H. B. Noël Hynes. 2. *Bruchidæ* (*Coleoptera Phytophagoïdea*), par Jean Decelle. 3. *Athalia* (*Hymenoptera Tenthredinidæ*, by Robert B. Benson. Fasc. 98. *Calliphoridæ* (*Diptera cyclorrhapha*). Part. III : *Miltogramminæ*, by Fritz Zumpt. Bruxelles, 1961; 2 fasc. 28 cm.

Id. Mission Jean de Heinzelin de Brancourt (1950). Fasc. 6. *Le paléolithique aux abords d'Ishango*, par Jean de Heinzelin de Brancourt. Bruxelles, 1961; 1 fasc. 28 cm.

Id. Deuxième série. Fasc. 11. Mission Henri H. Mollaret. *Biotopes de haute altitude Ruwenzori II et Virunga. Études diverses.* Fasc. 12. 1. *Pentastomida*, par Jean Douchet. 2. *Pselaphidæ*, par René Jeannel. 3. *Prioninæ*, by E. Forest Gilmour. 4. *Languriidæ*, par André Villiers. Bruxelles, 1961; 2 fasc. 28 cm.

Id. *Beobachtungen an Giraffen in zoologischen Gärten und freier Wildbahn*, von Dieter Backhaus. Bruxelles, 1961; 1 fasc. 28 cm.

Institut des Parcs nationaux du Congo belge. Exploration du Parc national de la Garamba. Mission H. de Saeger. Fasc. 18. 1. *Pentastomidæ*, par Jean Doucet. 2. *Cixiidæ*, par Henri Synave. 3. *Bruchidæ*, par Jean Decelle. Fasc. 19. 1. *Perlidæ*,

by H. B. NOLË HYNES. 2. *Anthribidæ*, par PAUL WOLFRUM. 3. *Meloidæ*, von ZOLTAN KASZAB. Fasc. 20. 1. *Meenoplidæ*, par HENRI SYNAVE. 2. *Fulgoridæ*, par HENRI SYNAVE. 3. *Sphecidæ*, par JEAN LECLERCQ. Fasc. 21. 1. *Cestodes*, par JEAN G. BAER. 2. *Euæsthetinæ*, by DAVID H. KISTNER. 3. *Lamiinæ*, par STEPHAN BREUNING. 4. *Onthophagini*, von GEORG FREY. 5. *Tabanidæ*, par MARCEL LECLERCQ. Fasc. 22. *Languriidæ* (*Coleoptera clavicornia*), par ANDRÉ VILLIERS. Fasc. 23. *Toxopodinæ*, *Sepsidæ* (*Diptera Tetanoceridæ*), par PAUL VANSCHUYTBRŒCK. Fasc. 25. *Colydiidæ* (*Coleoptera clavicornia*), par ROBERT D. POPE. Bruxelles, 1961; 6 fasc. 28 cm.

Id. Exploration du Parc national de l'Upemba. Mission G. F. De Witte. Fasc. 55. *Araneæ Lycosæformia II* (*Lycosidæ*), von CARL FR. ROEWER. Vol. 1, 1958 et vol. 2, 1959. fasc. 59. 1. *Pentastomida*, par JEAN DOUCET. 2. *Cicacidæ*, by JIRI DLABOLA. 3. *Alticidæ*, par JEAN BECHYNE. 4. *Euæsthetinæ*, by DAVID H. KISTNER. 5, *Genus zyras*, by HORACE LAST. 6. *Bruchidæ*, par JEAN DECELLE, 1959. Fasc. 60. 1. Genre *Heliocopris* (*Coleoptera Polyphaga*, fam. *Scarabæidæ*), par ANDRÉ JANSSENS. 2. *Athalia* Leach (*Hymenoptera Tenthredinidæ*), by ROBERT B. BENSON. 3. *Psenini* (*Hymenoptera Sphecoidea Pemphredonidæ*), par JEAN LECLERCQ. 4. *Proctotrupidæ*, by LUBOMIR MASNER, 1961. Fasc. 61. *Sciomyzidæ* (*Diptera Brachycera Malacophaga*), par JEAN VERBEKE, 1961. Fasc. 62. *Trichoptera*, par SERGE JACQUEMART, 1961. Fasc. 63. 1. *Eucnemidæ y Thrascidæ*, por ANTONIO COBOS. 2. *Cassidinæ*, by STANLEY SHAW. 3. *Fulgoridæ*, par HENRI SYNAVE. 4. *Oxynopterinæ*, par L. LAURENT et E. TAMINIAUX, 1961. Fasc. 64. *The food of amphibians*, by ROBERT INGER et HYMEN MARX, 1961; 2 vol. et 6 fasc. 28 cm.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE FÉVRIER 1962.

Science du lait et principes des techniques laitières, par CHARLES ALAIS. Paris, Éditions S. E. P., 1961; 1 vol. 24,5 cm.

Ministre de l'agriculture. Jardin botanique de l'État. *Flore générale de Belgique*, publiée sous la direction de WALTER ROBYNS. *Bryophytes*, vol. II, fasc. II, par FERNAND DEMARET et ÉMILE CASTAGNE. Bruxelles, 1961; 1 facs. 25 cm.

Institut français de Coopération technique. Faculté d'agronomie de Karadj. Université de Téhéran. *Colloque sur la conservation et la restauration des sols.* (*Lutte contre l'érosion*) tenu à Téhéran du 21 mai au 11 juin 1960. *Compte rendu général*; 1 vol. 25 cm.

Historia abreviada de la Academia de ciencias de La Habana, por JORGE LE-ROY Y CASSÁ. *Desenvolvimiento de la Academia de ciencias de la Habana desde el año* 1928 *hasta su centenario en* 1961, por LUIS F. LE-ROY Y GÁLVEZ. Separata de la *Revista de la Sociedad Cubana de Historia de la medicina*, vol. IV, n° 2, 1961. La Habana, 1961; 1 fasc. 23,5 cm.

Monographs of the Physiological Society n° 10. *Renal Function*, by W. J. O' CONNOR. London, Edward Arnold, 1962; 1 vol. 22,5 cm.

Considerations on the effect exerted by Pretreatment and transition processes on the adsorption capacity and the reactivity of various types of glass and silica modifications,

by J. ARVID HEDVALL. Reprinted from the *Central glass and Ceramic research Institute Bulletin*, vol. 5, nº 4, 1958; 1 extrait 24 cm.

Extraits de *Chalmers tekniska Högskolas Handlingar*, nº 218, 1959 : *The importance of the reactivity of solids in geological-mineralogical processes*, by J. ARVID HEDVALL; nr 212, 1959 : *The influence of submicroscopic pores on the resistance of bricks towards forst*, by ORVAR CARLSSON; nr 233, 1961 : *Heterogenous catalysis, results and projects for research*, by J. ARVID HEDVALL; nr 236, 1961 : *Thermometric titrations of zinc cadmium and mercuric salts*, by M. P. BEN-YAIR; nr 237, 1961 : *The resistance of bricks towards frost experiments and considerations*, by B. LILJEGREN and B. JONSSON; nr 246, 1961 : *On the conservation of ancient alabaster objects*, by J. ARVID HEDVALL, VURAL KARAMUSTAFAOĞLU. Göteborg. Gumperts Förlag; 6 fasc. 24,5 cm.

Samarbete med Kemister till förbättring av materialvalet i byggen, by ARVID HEDVALL. Götteborg, Chalmers Tekniska Högskola, s. d.; 1 fasc. 25 cm.

Effect of composition of Kiln atmosphere in the firing of refractory oxides, by FOLKE SANDFORD and ERLAND ERICSSON, in *Journal of the american ceramic Society*, 41, 12, 1958; 1 fasc. 28,5 cm.

Arkivo för Kemi, Band 16, nr 20, 1960 : *Ueber die Bildung von Natriumsilikaten in festen Zustand*, von J. ARVID HEDVALL; Band 2, nr 43, 1960 : *Zur Frage der pneumatolytischen Vorgänge*, von J. ARVID HEDVALL. Stockholm, Almqvist and Wiksell, 1960; 2 fasc. 24 cm.

Zum magnetokatalytischen Hedvall-Effekt, von S. YAMAGUCHI, in *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Band 305, Heft 1-2, 1960; 1 extrait 21 cm.

La question des réactions de pneumatolyse, par J. ARVID HEDVALL. Extrait du *Bulletin de la Société chimique de France*, 12 ,1961; 1 extrait 27 cm.

Ueber die Einwirkung von chemish nicht reagierenden gasen auf technische Prozesse und auf mineralbidung, von J. ARVID HEDVALL, in *Planseeberichte für pulvermetallurgie*, Band 9, 1961; 1 extrait 21 cm.

Sur l'emploi des roches non métallifères dans la production technique, par J. ARVID HEDVALL, in *The Bulletin of the geological Institutions of the University of Uppsala*, vol. XL, 1961; 1 fasc 24,5 cm.

Kranke gläser und andere Gegenstände können geheilt werden, von J. ARVID HEDVALL, in *Atti del settimo congresso internazionale di archeologia classica*. vol 1, 1961. Roma, l'Erma; 1 fasc 24 cm.

Reactions between different types of glass and oxides of earth metals, by J. ARVID HEDVALL, in *J. H. de Boer et al. Reactivity of Solids*, Amsterdam 1960; 1 extrait 24 cm.

René Leriche ou l'humanisme en chirurgie, par ROBERT CLARKE. Paris, Éditions Seghers, 1962; 1 vol. 16 cm.

The Wilkins Lecture. The origins of Darwin's ideas on evolution and natural selection by GAVIN DE BEER, in *Proceedings of the Royal Society*, B, vol. 155, 1961; 1 fasc. 25 cm.

(*A suivre.*)



ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 2 AVRIL 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

NOTICES NÉCROLOGIQUES.

Notice nécrologique sur CH.-J. DE LA VALLÉE POUSSIN,
par M. **PAUL MONTEL** (*).

CHARLES DE LA VALLÉE POUSSIN n'est plus. Un des grands créateurs de la Science contemporaine vient de disparaître et le monde mathématique tout entier est en deuil.

Il était né à Louvain le 14 août 1866 au sein d'une famille universitaire. Son père a longtemps enseigné la géologie à l'Université. Il a fondé l'Institut de Géologie et laissé le souvenir de sa bienveillance et de sa bonté. Son oncle maternel, Léon de Monge, et d'autres parents, dont l'un Philippe Gilbert, exerça sur lui une forte influence, y occupaient diverses chaires importantes. Dès son enfance, une atmosphère universitaire l'enveloppa et il se trouva placé au confluent d'activités variées. Léon de Monge développa ses goûts littéraires et Philippe Gilbert ses aptitudes scientifiques. Société simple, studieuse, assez fermée. Les origines paternelle et maternelle étaient françaises et lui-même a toujours été très attaché à notre pays.

Pensionnaire au Collège des Jésuites de Mons auprès d'un de ses oncles qui était entré dans cet Ordre à la suite d'une visite au Curé d'Ars, la vie d'interne lui déplut beaucoup et l'enseignement de la philosophie le déçut par son excès de verbalisme. Celui des mathématiques l'attira et, après avoir obtenu son diplôme d'ingénieur, poussé par Philippe Gilbert, il se tourna résolument vers la recherche mathématique.

Cette mathématique, il l'a aimée toute sa vie, avec tendresse, avec passion. Il peut paraître surprenant qu'une science, composée exclusivement d'éléments abstraits soumis aux règles d'une logique implacable, puisse exercer une action si forte sur la sensibilité, par la joie esthétique qui naît de l'harmonie des méthodes ou des résultats, par l'affection profonde qu'elle met au cœur du savant qui, comme de La Vallée Poussin, lui consacre sa vie entière avec le plus absolu désintéressement des applications ou de la gloire qu'il peut en retirer.

Il a commencé à travailler à l'heure où toutes les valeurs mathématiques étaient passées au crible de la logique et de la rigueur; où, dans la démonstration d'une propriété, on s'ingéniait à distinguer les hypothèses indispensables à sa vérité de celles dont le seul but est de rendre le raisonnement plus aisé. Son imagination s'est exercée sur les théories nouvelles qu'il a perfectionnées, dont il a découvert l'essence et reconnu les vertus.

Ses dons d'invention, la pénétration aiguë de sa pensée se révélèrent bientôt mais les qualités d'esprit du savant ne s'épanouissent pleinement que dans un milieu favorable et, de ce côté aussi, la fortune lui sourit. Au cours d'un voyage en Norvège, en 1900, il rencontra dans une famille belge la jeune fille qui devait devenir une épouse incomparable. Très différente de lui, spontanée, communicative, créatrice d'un univers gracieux atténuant l'austérité de la méditation, elle faisait régner le silence et la paix autour de son travail, imposant le respect absolu de l'autorité paternelle. « C'est elle, a-t-il écrit, qui, collaboratrice sans le savoir, a constamment écarté de ma route les ronces et les épines, et rendu ma tâche plus facile et plus douce, elle qui a gardé toujours vivante la flamme du foyer où j'ai réchauffé mon cœur. » Ce qu'il a omis de dire, c'est la joie qu'elle lui donnait par son talent de pianiste, car il était sensible à l'art, musique ou peinture. Ce goût était héréditaire et le nom de Poussin vient de son arrière-grand-père Lavallée, peintre de la première moitié du XVIIIe siècle qui, apparenté à Nicolas Poussin, résolut d'associer leurs noms.

Entré dès 1891, âgé de 25 ans, à l'Université de Louvain comme suppléant de Philippe Gilbert, il était alors ingénieur des Arts et Manufactures, du Génie civil et des Mines en même temps que docteur ès sciences physiques et mathématiques. Bientôt il succédait à son maître. Sa réputation allait grandissant lorsqu'une découverte éclatante lui apporta une célébrité qui ne devait par la suite cesser de se confirmer et de s'élargir.

D'abord intéressé par la notion de discontinuité, il l'avait étudiée dans les équations différentielles, dans les intégrales multiples, dans les intégrales aux limites infinies et publié une série de Mémoires qui obtinrent de sérieuses récompenses.

Mais il est bientôt attiré par le problème de la répartition des nombres premiers. On savait depuis Euclide qu'il en existe une infinité, mais leur mode de distribution parmi tous les entiers n'était pas connu. Combien existe-t-il de nombres premiers inférieurs à x ? Legendre a pensé que ce nombre est voisin du quotient de x par son logarithme. Pour l'établir, Riemann a introduit une fonction célèbre égale, pour chaque valeur de la variable, à la somme des inverses de tous les entiers élevés à une puissance dont l'exposant est cette valeur de la variable, mais n'obtint pas la démonstration. Tchebichef échoua à son tour et Sylvester écrivait en 1881 : « Pour pouvoir nous prononcer avec certitude sur la possibilité de démontrer cette formule, nous devrons attendre sans doute que le

monde ait vu naître un homme qui dépasse Tchebichef en perspicacité et en pénétration autant que Tchebichef lui-même surpasse par ces qualités le reste du genre humain. « Cet homme était né et, dans son Mémoire de 1896, de La Vallée Poussin, utilisant un travail de M. Hadamard, démontra l'assertion de Legendre, puis, en 1898, précisant le degré de l'approximation, substitua au rapport du nombre à son logarithme le logarithme intégral, c'est-à-dire l'intégrale de l'inverse du logarithme qui donne une valeur plus voisine. Il étudia aussi les progressions arithmétiques.

C'est l'époque où, sous l'impulsion de l'École française, la théorie des ensembles avec les notions élargies de mesure et d'intégrale, celle des fonctions les plus générales de variables réelles, se développent partout. De La Vallée Poussin va s'y attacher pendant dix ans, incorporant les résultats dans ce tome II de son *Traité d'Analyse* que les Allemands ne manquèrent pas de brûler en août 1914, avant sa parution.

Les découvertes se succèdent, sur les fonctions d'ensemble, sur les fonctions à variation bornée, sur l'approximation des fonctions par des polynomes où, faisant justice avec Borel et Runge d'erreurs accréditées, il apporte des solutions définitives, étend l'approximation aux dérivées, en mesure la rapidité. Il passe ensuite à l'étude des équations différentielles dont les solutions sont représentées par des courbes passant par des points donnés; à la représentation conforme des domaines multiplement connexes sur des régions limitées par des ovales généralisant ceux de Cassini; au problème de Dirichlet où, substituant la masse au potentiel, il revêt la méthode du balayage de Poincaré de toute sa puissance.

Je ne puis donner une idée même sommaire de la richesse et de la variété de ses travaux dans ce domaine de l'Analyse qu'il n'a abandonné qu'exceptionnellement pour la théorie du contact en Géométrie ou l'étude du courant dans un conducteur électrique. Je ne puis qu'en évaluer le nombre : plus de 150 Notes, Mémoires, Traités, Conférences. Sa réputation est universelle; toutes les Universités de l'ancien et du nouveau monde sont avides de ses leçons; les Académies, les Sociétés savantes désirent le compter parmi leurs membres. Correspondant de l'Académie royale de Belgique dès 1898, il est nommé membre titulaire en 1909; Correspondant de notre Académie des Sciences en 1916, il est nommé Membre associé en 1945. Il est Président d'honneur de l'Union mathématique internationale. Il est décoré par un grand nombre d'Ordres nationaux; en particulier, il est Commandeur de la Légion d'honneur.

Une touchante coutume de l'Université de Louvain est celle de célébrer plusieurs fois le jubilé de ses maîtres. C'est pourquoi de La Vallée Poussin fut fêté une première fois en 1928, après 35 ans d'enseignement et de découvertes, dans de belles cérémonies à Louvain où ses confrères de tous pays et ses élèves lui apportèrent le tribut d'une affectueuse admiration; puis, une seconde fois en 1943, dans une cérémonie dont l'état de bouleversement du monde à ce moment avait réduit l'ampleur. M. Verriest

au premier jubilé et M. Simonart au second ont brossé de magnifiques tableaux de ses créations.

Au cours de sa longue carrière, de La Vallée Poussin a rempli tous ses devoirs avec une inaltérable ponctualité. Ayant atteint l'âge de la retraite, son intégrité intellectuelle et physique lui permit de poursuivre son travail. Mais il y a un an, une fracture à l'épaule qui ne put jamais être complètement réduite, le fit beaucoup souffrir et attrista un homme qui avait toujours eu besoin d'évasion dans les bois ou sur les monts si longtemps parcourus. Le mal progressa, la respiration devint difficile et le 2 mars dernier, de grand matin, la vie se retira de lui.

Son œuvre a illustré la grande Université de Louvain qu'il a profondément aimée. Comme l'a exprimé M. Simonart, « pour l'avoir honorée et servie sans défaillance, l'*Alma Mater* vous rangera parmi les plus grands de ses fils ». Il a honoré aussi sa patrie, il a honoré aussi l'esprit humain.

Ce maître éminent de la mathématique, de l'expression limpide d'une pensée profonde et harmonieuse, ce grand inventeur et manieur d'idées avait gardé une parfaite simplicité, ennemie de toute attitude avantageuse, de tout propos distant. La mobilité de ses traits, la finesse pensive d'un visage où flotte une ironie légère ont été reproduits avec bonheur dans le buste de Lagae qui lui fut offert lors de son premier jubilé. Il n'était que droiture, fidélité et bonté, et si je me permets de rappeler l'amitié qui nous unit pendant plus d'un demi-siècle, c'est parce que ce souvenir offre à mes yeux l'image de sa vie morale.

Au nom de nos Confrères de l'Académie des Sciences, au nom des mathématiciens français, j'offre à la famille de notre illustre Membre associé l'hommage de notre profonde sympathie.

(*) Séance du 26 mars 1962.

CORRESPONDANCE.

M. Nil Ratan Dhar, élu Correspondant pour les divisions des Académiciens libres et des applications de la science à l'industrie, adresse ses remercîments à l'Académie.

L'Académie est informée de l'inauguration qui a eu lieu le 27 mars dernier, à Brisbane, Australie, d'un Phytotron nouvellement installé au Centre de recherches de St. Lucia, et des travaux qui y seront entrepris.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts ou adressés en hommage à l'Académie :

— par M. André Danjon les *Procès-verbaux* de la 49e *session* du *Comité international des poids et mesures* qu'il présidait, tenue du 4 au 20 octobre 1960 à l'occasion de la XIe Conférence générale des Poids et mesures;

— par M. **Paul Pascal**, le 18e volume paru de son *Nouveau traité de chimie minérale* qui forme en réalité le tome V, tout entier consacré à l'étude du zinc, du cadmium et du mercure. Ces trois éléments ont été décrits respectivement par MM. Jacques Joussot-Dubien, Paul Baud, Jules Lamure et Henry Brusset qui leur ont consacré environ 960 pages comportant 8 800 références bibliographiques. L'introduction et l'étude des combinaisons organomercuriques ont été rédigées par M. Pascal;

— par M. **Henri Humbert**, un fascicule de la *Flore de Madagascar et des Comores* (*Plantes vasculaires*) qu'il dirige : 189e famille. *Composées*, dont il est l'auteur. Tome II;

— par M. **Louis Emberger**, son *Traité de botanique systématique*, rédigé en collaboration avec M. Marius Chadefaud. Tome Ier : *Les végétaux non vasculaires* (*Cryptogamie*), par Marius Chadefaud; Tome II : *Les végétaux vasculaires*, par Louis Emberger. Fascicules 1 et 2.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

— par M. **Louis de Broglie** : *Nonlinear oscillations*, by Nicholas Minorsky;

— par M. **Robert Courrier** :

1° *La Vie*, par Jean Rostand et Andrée Tétry;

2° *Éléments de physiologie*, par Jean Malméjac;

— par M. **Raoul Combes** : *Recherche et dosage des éléments traces. Spectrophotométrie d'absorption, spectrographie d'émission, polarographie*, par Maurice Pinta. Préface de Félix Trombe;

— par M. **Henri Humbert** :

1° *Les graminées* (*Poaceæ*) *d'Afrique tropicale*, par Henri Jacques-Félix. Préface de G. Mangenot. I. *Généralités, classification, description des genres*;

2° *Flore du Gabon*. 3. *Irvingiacées, Simaroubacées, Burséracées*, par André Aubréville.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Commissariat à l'énergie atomique. *Étude et réalisation d'un magnétomètre à précession libre nucléaire*, par Yves Baconnier (Thèse, Grenoble).

2° Id. *Préparation à l'état solide de mononitrure d'uranium massif à partir de poudres d'uranium et de nitrures supérieurs d'uranium*, par Jacques Molinari (Thèse, Paris).

3° Id. *Chambre de diffraction de rayons X à haute température sous vide poussé.* Mémoire présenté par Jean-Louis Baron pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur.

4° *Ciba foundation symposium jointly with co-ordinating committee for symposia on drug action on enzymes and drug action.*

5° Astronomical Observatory (La Plata, République Argentine). *Proceedings of the international meeting on problems of astrometry and celestial mechanics.*

6° *Committee decisions with complementary valuation*, by DUNCAN BLACK and R. A. NEWING.

7° *The second of ephemeris time*, by WM. MARKOWITZ.

8° Institut suisse de météorologie. 1° *Bases physiques et mathématiques des mécaniques statistiques de la turbulence*, par FRANÇOIS BAATARD; 2° *Abaque pour le calcul de la hauteur et des effluents d'une cheminée industrielle*, par JEAN LUGEON.

9° Commission nationale du tabac havanais. *Biographie du tabac havanais*, par GASPAR JORGE GARCIA GALLO.

DÉLÉGATIONS.

M. **RENÉ GARNIER** est désigné pour représenter l'Académie aux Cérémonies qui auront lieu à Azé, Saône-et-Loire, le 5 août 1962, à la mémoire de **CLAUDE GUICHARD**, qui fut Correspondant de l'Académie.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

ASTRONOMIE FONDAMENTALE. — *Sur la variation continue de la rotation de la Terre.* Note de M. **André Danjon.**

La présente Note a pour objet la variation continue de la fonction $f(t) = \text{TA} - \text{TU}2 - kt$ *en l'absence de manifestation éruptive du Soleil;* TA étant le temps uniforme rapporté à l'échelle déterminée par un étalon de fréquence, TU 2 le temps universel dépouillé de ses inégalités à courtes périodes, kt un terme destiné à compenser en partie la variation progressive de la fonction $f(t)$ pour mieux mettre en évidence ses écarts à une loi linéaire.

J'ai montré [1], [2], [3] qu'à certaines époques, février 1956, juillet 1959, mars 1960, ..., les premières dérivées de $f(t)$ avaient présenté des discontinuités, la plus remarquable consistant en une augmentation brusque de la durée de la rotation de la Terre, de l'ordre de 0,8 ms, survenue vers le 21 juillet 1959, à la suite des événements solaires des 10, 14 et 16 du même mois. Mais pour toutes les valeurs de t autres que ces valeurs discrètes, la fonction $f(t)$ a varié continuellement. Ainsi, j'ai établi [2] que, de mars 1956 à juillet 1959, cette fonction pouvait être représentée par une cubique, avec une approximation correspondant à la précision des mesures astronomiques de temps; et de juillet 1959 à mars 1960, par une parabole. Il en résulte pour la rotation de la Terre une variation continue dans chacun de ces deux intervalles : dans le premier, la durée du jour est représentée approximativement par un arc de parabole, avec un maximum au début de 1958 : croissante jusqu'à cette date, elle décroît ensuite de plus en plus vite, jusqu'à l'événement de juillet 1959. Elle subit alors le brusque accroissement mentionné plus haut, mais la baisse reprend aussitôt, ramenant en sept mois la durée de la rotation à la valeur qu'elle avait au 21 juillet.

Ces variations continues se rattachent-elles, elles aussi, à des phénomènes solaires ? Une corrélation de cette nature ne peut mettre en jeu que des phénomènes primaires ou secondaires à évolution lente, très différents par conséquent des manifestations orageuses, telles que les sursauts de type IV, les orages magnétiques, les arrivées de protons au niveau de la mer, les absorptions polaires, toutes caractérisées par leur soudaineté et leur brièveté. On ne peut plus guère songer qu'aux variations du rayonnement cosmique, dont on admet actuellement qu'elles révèlent la présence de nuages de plasma environnant la Terre. Par l'entremise de M. J.-P. Legrand, j'ai pu disposer de longues séries de valeurs relatives

de la composante nucléonique obtenues à l'aide des moniteurs à neutrons d'Uppsala (lat. géomag. 58°) et de Nederhorst-den-Berg (NERA, Hollande, lat. géomag. 52°), la première de ces séries s'étendant de septembre 1956 à la fin de 1960, la seconde de septembre 1958 au début de 1962. Comme les résultats dépendent de la latitude géomagnétique et de l'appareillage, il y aurait avantage à disposer d'un plus grand nombre de séries, couvrant des intervalles aussi longs que possible (la radiodiffusion du temps atomique a commencé en 1956), mais on peut noter que les deux stations désignées ci-dessus donnent des valeurs suffisamment concordantes pour l'année critique 1959. Un examen même sommaire du diagramme d'Uppsala, le plus étendu des deux, fait apparaître les faits suivants.

Abstraction faite de variations rapides et de faible amplitude, l'*intensité de la composante nucléonique du rayonnement, décroissante au début de la série, en septembre* 1956, *passe par un minimum dans les premiers jours de* 1958 : *elle va ensuite en croissant jusqu'à l'événement de juillet* 1959. *Elle s'abaisse brusquement le* 12 *juillet et elle atteint son niveau le plus bas le* 18. *Alors commence une lente remontée qui s'étale jusqu'au mois de mars* 1960. Si l'on renverse le sens de ces variations, cette description est semblable à celle de la variation de la rotation de la Terre dans le même intervalle, donnée plus haut. En d'autres termes, les deux phénomènes satisfont, au moins qualitativement, à la relation

$$\frac{df}{dt} = a(\mathrm{N}_0 - \mathrm{N}),$$

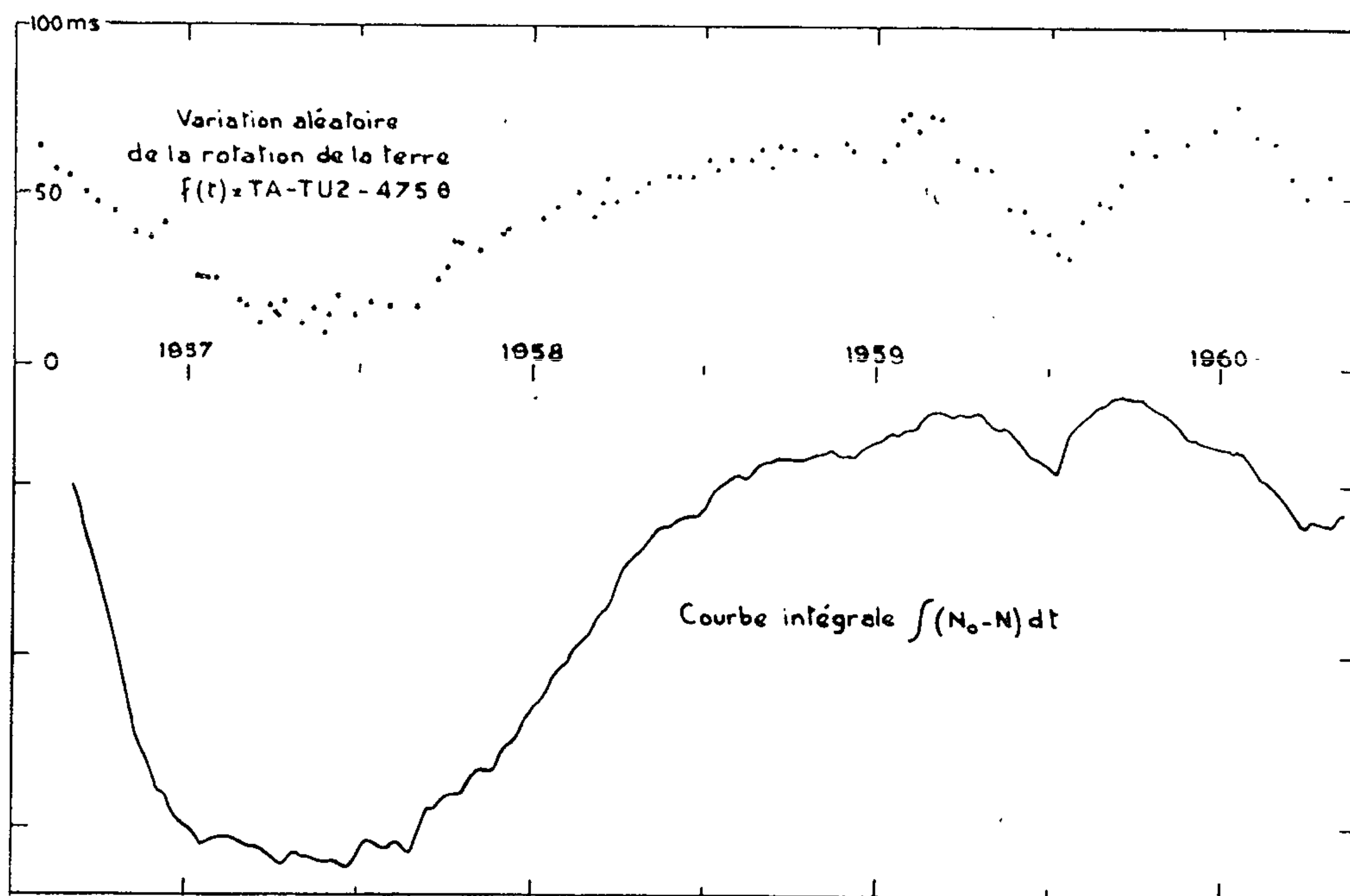
où N représente l'intensité relative de la composante nucléonique, N_0 une constante dont la valeur dépend notamment de celle de k, a étant un facteur d'échelle. Mais comme il est plus facile et plus sûr d'intégrer que de dériver les fonctions empiriques, on procédera à la vérification numérique sur la relation suivante :

$$f(t) = \mathrm{TA} - \mathrm{TU\,2} - kt = a\int(\mathrm{N}_0 - \mathrm{N})\,dt.$$

La figure représente, en haut, la fonction $f(t)$ d'après les observations faites à l'astrolabe impersonnel de l'Observatoire de Paris [4], en bas, la courbe intégrale de la composante nucléonique à Uppsala, obtenue par sommation des moyennes diurnes. Sans être identiques, les deux courbes offrent des analogies frappantes. Chacune d'elles présente un accident en forme de V, avec un point anguleux en juillet 1959. Avant cette date, elles dessinent chacune un S couché, avec un point d'inflexion situé vers la fin de 1957 ou le début de 1958, et qui paraît correspondre au maximum de l'activité solaire. Entre le point d'inflexion et le point anguleux, ces courbes tournent leur concavité vers le bas (à de faibles accidents locaux près), et comme elles possèdent chacune un sommet

au début de 1959, au-delà elles sont descendantes jusqu'à l'événement de juillet. Ceux qui niaient l'existence de cette branche descendante sur la courbe $f(t)$, parce qu'ils y voyaient à tort l'annonce mystérieuse, donc suspecte, de cet événement, oubliaient que la position dans le temps des sommets de la courbe $f(t)$ dépend essentiellement du choix arbitraire qu'on fait du facteur k, et que la courbe TA-TU 2 sans correction linéaire est toujours ascendante.

On se trouve finalement conduit à l'hypothèse suivante : l'activité solaire s'étant maintenue très intense de 1956 à 1959, avec un maximum



vers le début de 1958, la Terre est restée environnée d'un milieu ionisé formé de nuages de plasma permanents, ou sans cesse renouvelés. Cette permanence explique à la fois l'allure systématique de la variation de N et la régularité de la courbe $f(t)$. En dehors du point anguleux, les deux courbes de la figure ne comportent que des oscillations de faible amplitude, dont quelques-unes sont du reste synchrones et peuvent être dues à des fluctuations du plasma. Alors que les orages cosmiques s'accompagnent de discontinuités de la rotation de la Terre, comme ce fut le cas en juillet 1959, les variations lentes du milieu ionisé agissent sur cette durée d'une manière continue. Il a fallu l'exceptionnelle intensité de l'événement solaire de 1959 pour superposer un changement brusque à cette variation lente.

Les rayons cosmiques n'ont probablement pas d'action directe sur la rotation de la Terre, mais il peut en être tout autrement des nuages de plasma en raison des champs magnétiques qui leur sont associés. Leur

rôle semble prépondérant dans les phénomènes étudiés ci-dessus, puisqu'ils déterminent aussi bien les variations lentes que les variations rapides de la rotation de la Terre. Ils constitueraient donc bien l'intermédiaire cherché entre l'activité solaire et cette rotation.

Depuis 1959, les éruptions solaires se sont faites plus rares et moins intenses, ce qui rend plus facile l'étude individuelle de leurs effets. A cet égard, les années 1960 et 1961 ont apporté de nouveaux enseignements qui feront l'objet d'une autre Note.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2061.

(2) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1399.

(3) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 308.

(4) Le détail des calculs qui ont fourni les valeurs de $f(t)$ paraîtra prochainement dans les *Notes et Informations* publiées par l'Observatoire de Paris. Les fascicules II à V contenant les observations elles-mêmes ont déjà paru (1961-1962).

(*Observatoire de Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'oxydation du nickel par émission électronique secondaire.* Note (*) de MM. **Pierre Haymann**, **Saiyu Maruyama** et **Jean-Jacques Trillat**.

Le début de l'oxydation du nickel a été étudié à l'aide d'un microscope à émission secondaire d'électrons. On montre que l'émission électronique varie avec l'épaisseur de la couche d'oxyde et passe par un minimum; d'autre part, la variation du contraste avec la direction du faisceau d'ions diminue lorsque la couche d'oxyde augmente. Ce dernier résultat est susceptible de fournir un test d'oxydabilité pour les métaux et les alliages.

Düker ([1]) a montré, au moyen d'un microscope à émission secondaire fonctionnant avec un canon à ions, qu'on pouvait obtenir des informations sur les gaz adsorbés ou les composés chimiques qui se forment à la surface de l'échantillon à la suite d'une réaction solide-gaz. D'autre part, Fert et Fagot ([2]) ont constaté que le contraste entre deux grains, c'est-à-dire l'émission électronique différentielle entre les deux grains, dépendait de l'orientation du faisceau d'ions par rapport au cristal.

Compte tenu de ces observations, nous avons étudié le début de l'oxydation du nickel à l'aide d'un microscope Trüb Tauber à émission secondaire d'électrons analogue à celui utilisé par Düker; le but de ce travail est de comparer les résultats donnés par cette technique avec ceux fournis par d'autres méthodes d'étude de l'oxydation [Bardolle et Bénard ([3]) et U. Martius ([4])].

Nous avons utilisé un nickel H. P. M. contenant les impuretés suivantes en 10^{-6} :

Fe.	Co.	Mn.	Cr.	Ti.	Al.	Ca.	Mg.	Si.
20-100	2-10	1-3	4-16	1-4	10-40	2-8	2-8	1-5

La teneur en tous autres éléments est inférieure à 1.10^{-6}; la teneur en carbone est de l'ordre de 0,010 à 0,015 % et celle en soufre de 0,0005 %.

Le canon à ions du type Induni est alimenté successivement avec de l'argon, de l'hydrogène et de l'oxygène. Une fuite réglable permet l'introduction d'oxygène au niveau de l'échantillon. Le vide réalisé dans l'appareil, le canon à ions ne fonctionnant pas et la fuite étant fermée, est de l'ordre de 5.10^{-6} mm Hg. Lorsque la fuite réglable est complètement ouverte, la pression au niveau de la lentille à immersion est de l'ordre de 10^{-3} mm Hg (vide dynamique).

On peut dans ces conditions, étudier le début de l'oxydation du nickel à haute température entre 500 et 700°C. Les vitesses d'oxydation et de décapage ionique sont alors du même ordre de grandeur et l'admission d'une faible quantité d'oxygène a une grande influence sur la cinétique d'oxydation.

Vers 600°, on obtient encore une résolution de l'ordre de 500 Å, comme on peut l'observer sur la figure 1 relative à une surface de nickel polie électrolytiquement portée à 600° et bombardée par des ions argon accélérés sous 40 kV (20 kV sur la cathode augmentés d'une post-accélération de 20 kV sur l'objet). Ce cliché a été pris après 30 mn de bombardement (fuite fermée); on y distingue nettement les figures d'attaque sélective et les cristallites d'oxyde qui fournissent une estimation de la résolution du microscope.

1° *Bombardement par des ions argon.* — On observe la surface de nickel en utilisant des ions argon accélérés sous 40 kV. En ouvrant progressivement la fuite réglable alimentée avec de l'oxygène, on peut suivre la formation progressive des couches d'oxyde (ou leur disparition en fermant la fuite car le phénomène est réversible). Lorsque la fuite est partiellement ouverte, les cristallites se forment préférentiellement sur des grains présentant certaines orientations.

Si la fuite est complètement ouverte, le nombre de ces cristallites devient si important qu'il n'est plus possible de les distinguer isolément et l'oxyde de nickel se présente sous la forme d'une couche grumeleuse. Lorsqu'on referme la fuite, le phénomène inverse se produit. Enfin, lorsque la fuite est alimentée avec de l'argon, aucun cristallite ne se forme comme on pouvait s'y attendre.

Les figures 2 et 3 représentent la même plage respectivement pour une fuite d'oxygène partiellement et complètement ouverte (température de l'échantillon : 600°). Le grain central mâclé ne présente aucune trace d'oxyde; cependant, l'émission électronique est moins importante dans le deuxième cas que dans le premier, le temps d'exposition restant le même. Ce phénomène s'explique par la présence d'une couche d'oxyde continue ou d'une couche de gaz adsorbé qui diminuerait de façon appréciable l'émission électronique du nickel sans pour cela émettre elle-même d'électrons, l'épaisseur de cette couche étant inférieure au libre parcours moyen des ions (15 Å). Lorsqu'on referme la fuite, ce « film continu » présente toutes les apparences d'une évaporation.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Surface de nickel polie électrolytiquement, portée à 600°C et bombardée par des ions *argon* de 40 keV, après 30 mn de bombardement, fuite fermée.

Fig. 2. — Fuite partiellement ouverte (air). Température : 600°. Bombardement par ions *argon*.

Fig. 3. — Même plage, fuite complètement ouverte (air). Température : 600°. Bombardement par ions *argon*.

Fig. 4. — Bombardement par ions *hydrogène*. Température : 600°. Fuite air fermée.

Fig. 5. — Bombardement par ions *hydrogène*. Température : 600°. Fuite partiellement fermée.

Fig. 6. — Bombardement par ions *hydrogène*. Température : 600°. Fuite complètement ouverte.

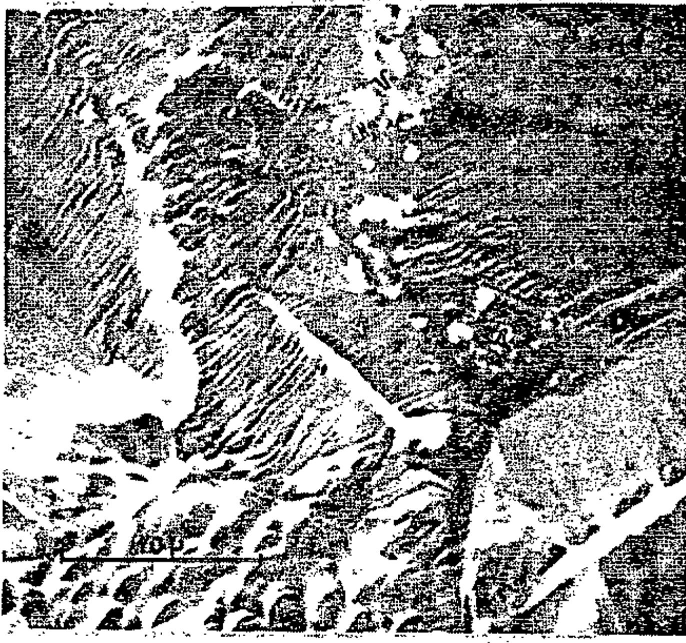


Fig. 1.

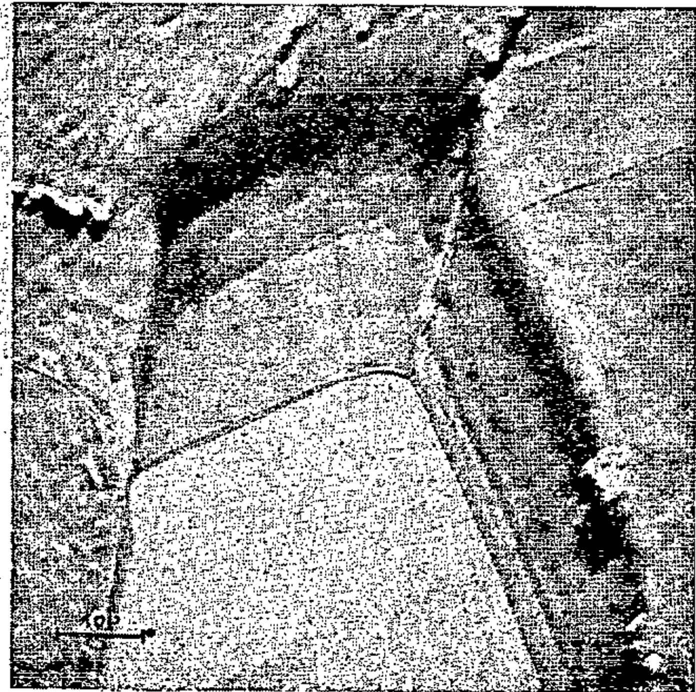


Fig. 4.

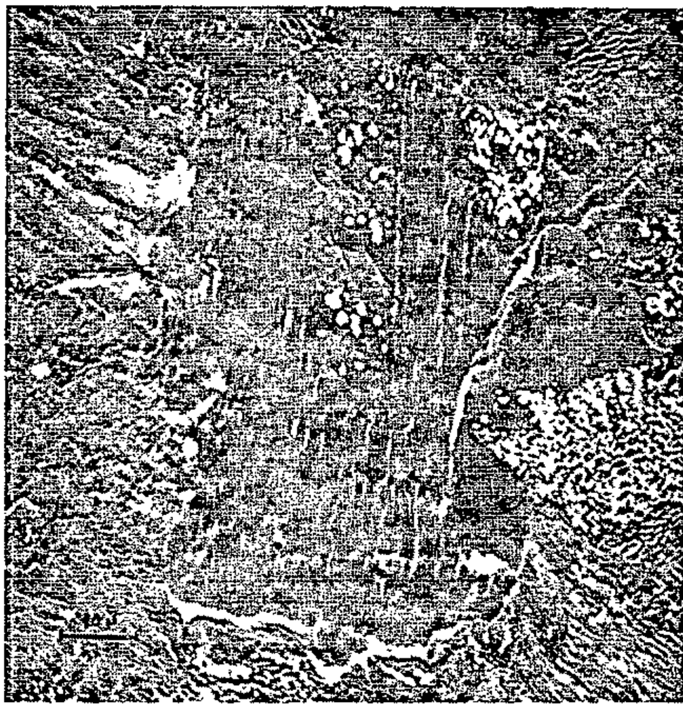


Fig. 2.

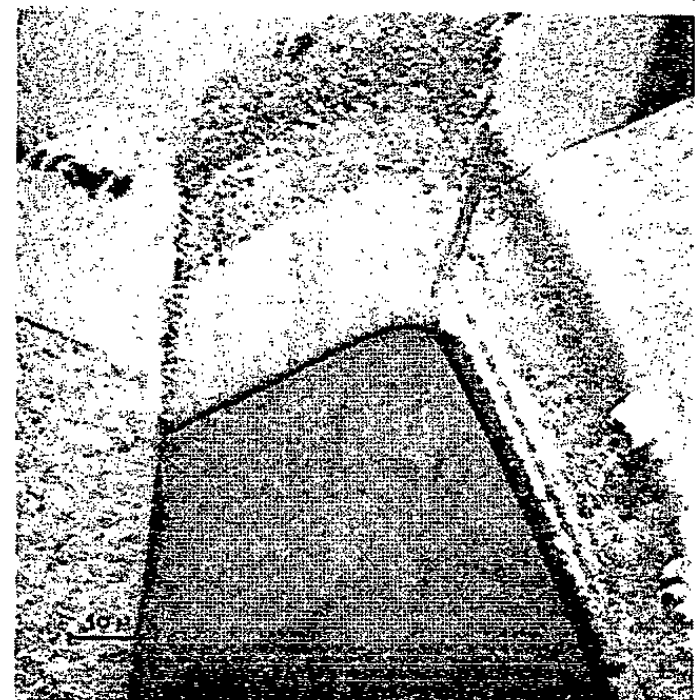


Fig. 5.

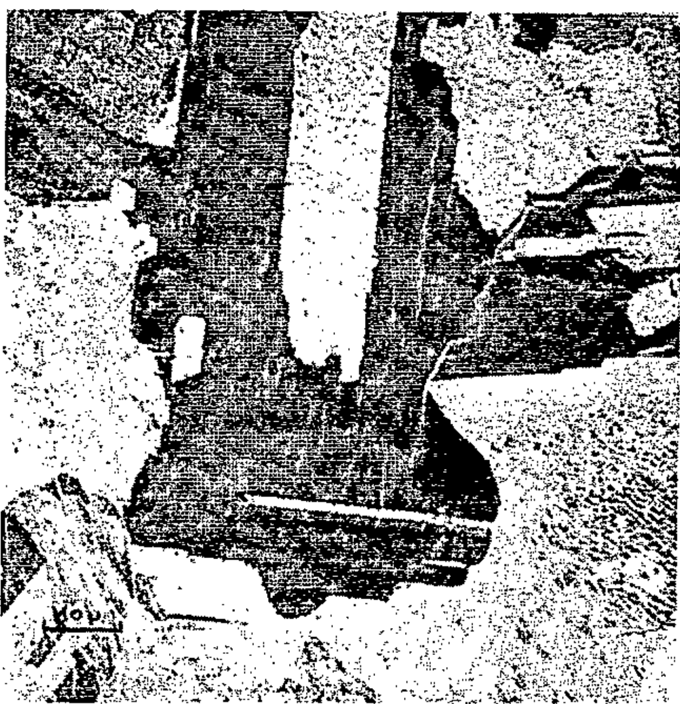


Fig. 3.



Fig. 6.

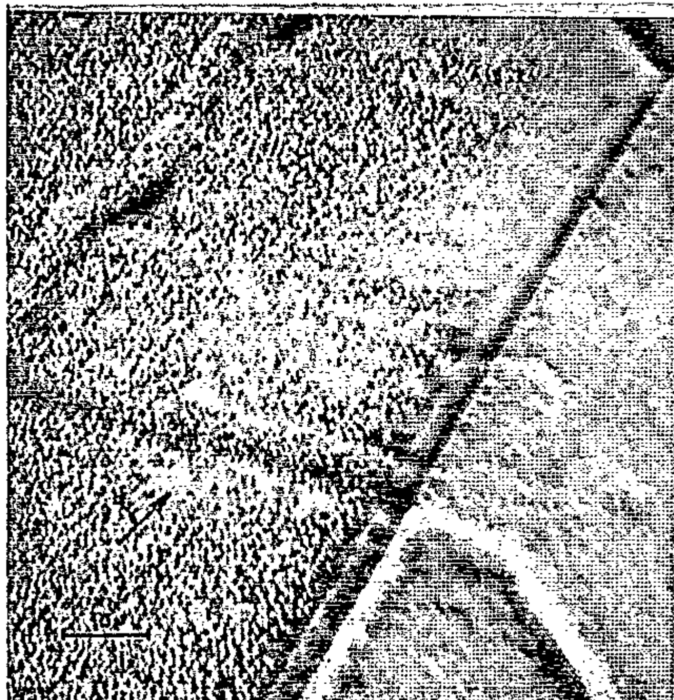


Fig. 7.

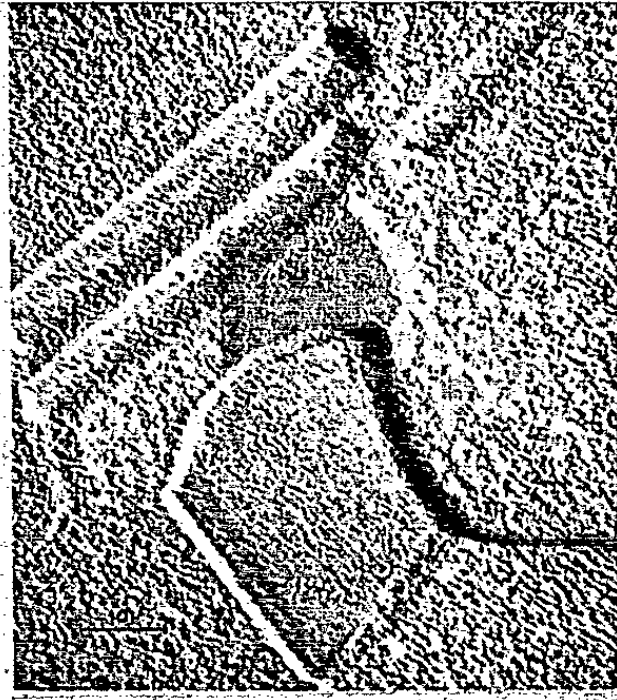


Fig. 10.

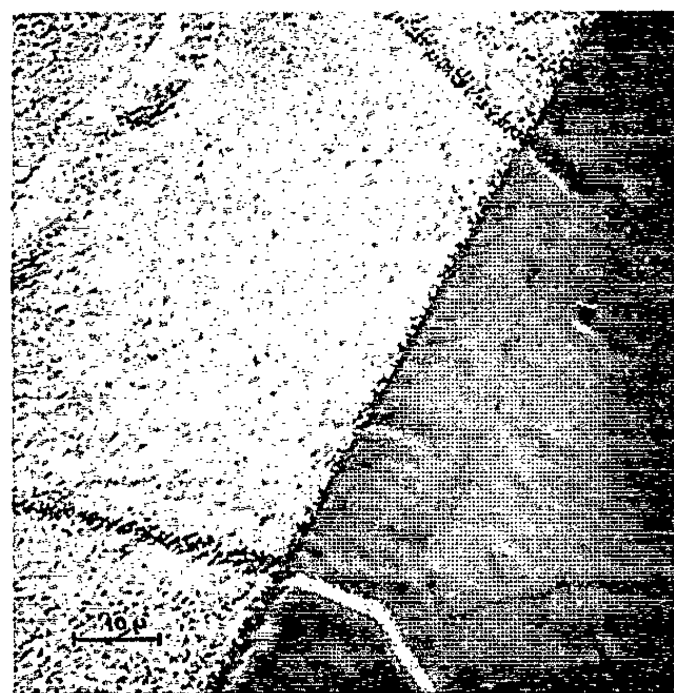


Fig. 8.

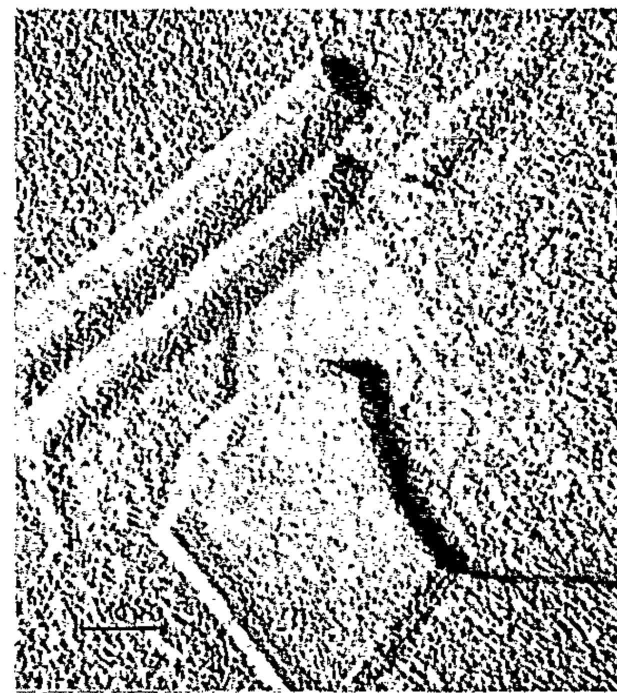


Fig. 11.

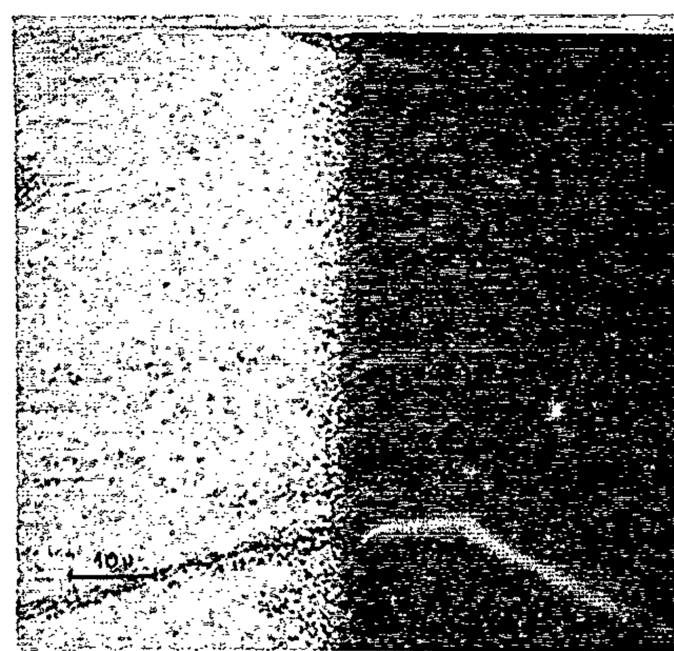


Fig. 9.

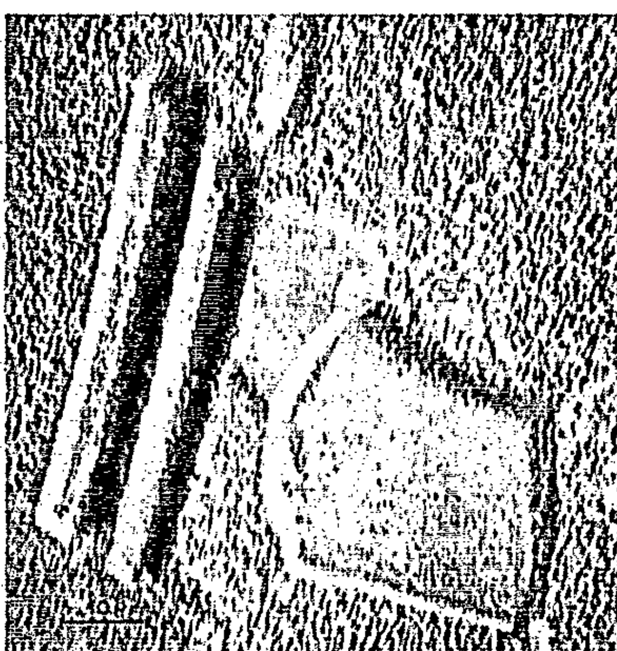


Fig. 12.

Fig. 7 et 8. — Bombardement par ions *hydrogène*. Température : 600°. Noter la croissance des cristallites d'oxyde, la flèche (*fig.* 7) est parallèle à la trace des ions.

Fig. 9. — Bombardement par ions *hydrogène*. Température : 600°. Changement de contraste par modification de l'orientation de l'échantillon.

Fig. 10. — Bombardement par ions *oxygène*. Température : 600°. Fuite fermée.

Fig. 11. — Bombardement par ions *oxygène*. Température : 600°. Fuite ouverte.

Fig. 12. — Mêmes conditions que la figure 11 avec une orientation différente de l'échantillon.

Rappelons que ce sont Bénard et ses collaborateurs (3) qui ont émis pour la première fois l'hypothèse de l'existence de cette couche continue.

2° *Action des ions hydrogène.* — Il ne semble pas que les ions hydrogène interviennent chimiquement pour modifier l'aspect général du processus d'oxydation, l'échantillon étant toujours dans ces expériences maintenu à 600°C. Cependant, la couche d'oxyde formée a une structure beaucoup plus fine due sans doute à une vitesse de décapage plus faible. Cette interprétation est confirmée par l'aspect des figures 4, 5 et 6 qui représentent respectivement la même plage : la fuite étant fermée (4), partiellement ouverte (5), et complètement ouverte (6). On constate là encore une diminution de l'émission électronique lorsque la couche d'oxyde forme un film continu; l'émission électronique augmente à nouveau lorsque la couche d'oxyde augmente en épaisseur. Il semble alors qu'elle émette indépendamment du cristal sous-jacent, le contraste entre les grains tendant à diminuer.

Si l'on observe l'aspect des cristallites, on constate qu'ils présentent tous la même orientation par rapport au faisceau ionique; ceci provient de l'attaque sélective des cristallites par les ions : les cristallites qui ont une direction [110] parallèle à la direction des ions sont plus difficilement attaqués que les autres et apparaissent donc en relief sur la surface. Les figures 7 et 8 montrent la croissance de ces cristallites. La différence de contraste pour deux orientations différentes d'un même grain par rapport au faisceau ionique est également modifiée par la présence de la couche d'oxyde (*fig.* 9); le contraste diminue lorsque la couche d'oxyde augmente. Il devient très faible dans le cas d'un bombardement par des ions oxygène (*fig.* 10, 11 et 12).

Il semble donc qu'on puisse ainsi établir un test d'oxydabilité pour les différents métaux ou alliages, en étudiant la variation de contraste entre les grains pour une épaisseur croissante de la couche d'oxyde formée. Ce test n'est vraiment valable que pour des métaux ou alliages ne présentant pas une couche d'oxyde supérieure à une cinquantaine d'angströms dans un vide de 5.10^{-6} mm Hg et inférieure à une cinquantaine d'angströms sous une pression partielle en oxygène de l'ordre de 10^{-3} mm Hg, épaisseurs qui correspondent approximativement aux conditions d'observation des couches d'oxyde en diffraction électronique. Il convient donc pour un grand nombre de métaux ou alliages.

Tous les enregistrements photographiques pour un même échantillon pouvant être pris dans des temps n'excédant pas la minute, nous envisageons d'effectuer des mesures de densitométrie rendues possibles dans ces conditions, et qui augmenteront certainement la sensibilité de la méthode.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) H. DÜKER, *Z. Met.*, 51, n° 7, 1960.
(2) CH. FERT et B. FAGOT, *Colloque du C. N. R. S. sur le bombardement ionique*, décembre 1961 (C. N. R. S.) (sous presse).
(3) J. BARDOLLE et J. BÉNARD, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 231.
(4) U. M. MARTIUS, *Canad. J. Phys.*, 33, 1955, p. 466.
(5) J. BÉNARD, F. GRUNLUND, J. OUDAR et M. DURET, *Z. Elekt.*, 63, n° 7, 1959.

(Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.)

PÉTROGRAPHIE. — *Le basalte de la chapelle Sainte-Anne, à Saint-Tropez (Var).* Note (*) de MM. **Robert Brousse** et **Pierre Pruvost.**

Le sommet de la colline de la chapelle Sainte-Anne, à Saint-Tropez, correspond à l'effleurement d'une cheminée de lave basaltique, très pyroxénique, perçant les gneiss.

Dominant à la fois le golfe de Saint-Tropez, au Nord, et le grand large méditerranéen au Sud, la chapelle Sainte-Anne couronne un mamelon formé d'une roche volcanique basique insérée dans les gneiss de Saint-Tropez.

Chose étonnante, en dépit du nombre des visiteurs attirés en ce haut lieu de la Provence maritime, cette roche n'a guère retenu l'attention des géologues, à l'exception des auteurs [1] de la carte géologique au 80 000e (feuille de Toulon, nº 248, 2e éd.) qui l'ont figurée comme un filon de basalte, dirigé Nord-Nord-Est et s'étendant sur près de 900 m de longueur.

En réalité, il s'agit, non d'un filon, mais d'un *neck* de contour subcirculaire, dont le diamètre n'excède pas 100 m et qui coupe le gneiss à l'emporte-pièce. Le contact brutal avec ce dernier est visible dans les sentiers qui descendent sous la pinède à l'Ouest, et au Nord de la chapelle. La roche n'atteint même pas vers le Nord-Est la route de Saint-Tropez à Pampelonne, qui escalade la colline Sainte-Anne et le long de laquelle le gneiss affleure sans interruption.

Au Sud le contact est invisible, masqué par les terres labourées des vignes.

Ajoutons que les affleurements de cette lave sur lesquels est édifiée la chapelle montrent une altération en boules à débit concentrique et non point le débit prismatique que la légende [1] de la Carte géologique au 80 000e (2e éd.) signale pour les basaltes de la Molle-Cogolin, considérés comme les restes d'une coulée sur la haute surface d'érosion miocène.

La roche, de teinte noire soutenue, est parfaitement homogène et sur le fond sombre n'apparaissent que quelques faces rectangulaires de plagioclase, de 0,5 à 2 mm de côté, et des enclaves quartziques atteignant 3 à 4 mm.

Un examen de lame mince confirme le caractère peu porphyrique de la lave. On ne compte, en effet, que 15 % de phénocristaux, parmi lesquels figurent : l'olivine (8 %), le labrador (4,2 %), l'augite (2,2 %) et la titanomagnétite (0,6 %). Ces mêmes minéraux se retrouvent dans la pâte, mais là, l'augite (39,6 %) et l'andésine (33,5 %) se partagent la prédominance, alors que les minéraux opaques (9,9 %), l'olivine (1,1 %) et la fraction vitreuse (0,9 %) n'ont qu'une importance subsidiaire.

Le grain de cette roche est fin. Les dimensions des phénocristaux globuleux d'olivine oscillent entre 1,4 et 1 mm, alors que celles des

pyroxènes ne dépassent pas 0,6 mm. Quant aux microlites, leur taille moyenne est de 35 μ pour l'augite et les granules opaques, alors que les baguettes d'andésine ont, environ, 30 μ de long et seulement 7 de large.

Au total, cette roche tend vers un *mélabasalte* (l'indice de coloration est de 61,4) et elle est *fortement pyroxénique* (l'indice péridotique ou rapport des péridots à la somme des péridots et pyroxènes n'est que de 18). Les forts pourcentages en pyroxène de ce basalte se traduisent, dans l'analyse chimique globale, par de fortes teneurs en magnésium et calcium, ainsi qu'on peut le constater dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU I.

A gauche, analyse chimique pondérale (Analystes : P. Blot et A. Nétillard) et, *à droite*, résultats traduits en pourcentage de cations.

SiO_2	47,20	Si	44,43
Al_2O_3	13,41	Al	14,85
Fe_2O_3	4,23	Fe_3^+	2,99
FeO	6,58	Fe^{2+}	5,16
MnO	0,15	Mn	0,12
MgO	9,40	Mg	13,27
CaO	8,50	Ca	8,57
Na_2O	3,24	Na	5,90
K_2O	1,55	K	1,86
TiO_2	3,25	Ti	2,29
P_2O_5	0,68	P	0,54
H_2O^+	1,68		
H_2O^-	0,89		
TOTAL	100,76		

La roche reste, cependant, assez riche en silice (Si = 44,43), mais, ceci est dû, pour partie, à la présence d'enclaves de quartz qu'il est impossible d'éliminer lors de l'analyse, et qui proviennent, sans doute, des ramonages des gneiss et des filons de quartz. Ces enclaves représentent, à peu près, 1,6 % de la masse totale de la lave, ce qui permet de fixer la teneur réelle en silicium du basalte à 42,83.

La roche qui constitue le neck de la chapelle Sainte-Anne voisine avec d'autres laves qu'on trouve éparses dans les vignes à l'état de pierres volantes. Ces dernières sont très nettement porphyriques et, par suite, elles n'ont pas de relation génétique directe avec celle dont il vient d'être question. Leurs gisements restent donc à préciser. Il est d'ailleurs possible qu'elles proviennent de carrières ou d'affleurements éloignés; elles auraient été amenées sur la colline pour l'empierrement de routes ou la construction.

Jusqu'à présent, le basalte de la chapelle Sainte-Anne apparaît donc comme un neck isolé géographiquement, bien séparé du groupe d'affleurements connus dans le massif des Maures entre La Molle et Cogolin ([1]), ([2]).

Au neck correspond une roche dont la cristallisation est très fine, alors que les coulées situées plus à l'Ouest ont un caractère plus grossier. Mais leur composition est très voisine.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) L. LUTAUD, A. LANQUINE et H. SCHŒLLER, *Carte géologique de France au 80 000e; Feuille de Toulon* (2e éd.), 1950.

(2) R. BROUSSE, *Bull. Serv. Carte géol.*, 63, n° 263, 1961, p. 118, *fig.* 10.

(Laboratoire de Pétrographie de la Sorbonne.)

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Transferts d'énergie entre états triplets en milieu cristallin à 77°K.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Cadas**, **Claude Courpron**, **Robert Lochet** et **Auguste Rousset**.

Dans les mélanges cristallisés de benzophénone et de naphtalène refroidis à 77°K et éclairés en lumière de Wood, les transferts d'activation entre molécules de benzophénone dans l'état triplet et molécules de naphtalène à l'état normal sont à l'origine d'intenses spectres T → S du naphtalène, formés de bandes fines. La longue durée de vie de l'état triplet de la benzophénone solide et l'existence de transferts d'activation entre molécules du donneur explique l'excellent rendement des transferts en milieu cristallin.

1. A. Terenin et V. Ermolev [1] ont mis en évidence les transferts d'énergie entre états triplets dans le cas des solutions vitreuses à 77°K. Si une solution de benzophénone et de naphtalène dans le mélange éther-alcool, est éclairée par la raie 365 mμ du mercure (seulement absorbée par la benzophénone), elle émet *à la fois* les spectres T → S de la benzophénone et du naphtalène. Des transferts analogues ont été observés en solution fluide [2]. En excitant par des éclairs brefs, G. Porter et F. Wilkinson [3] ont établi sans équivoque le mécanisme de ces transferts et vérifié l'absence de transferts depuis l'état singulet excité du donneur jusqu'à l'état triplet de l'accepteur. Ces études des solutions ont montré que, contrairement aux transferts entre états singulets, les transferts entre états triplets se font à des distances donneur-accepteur de l'ordre des dimensions moléculaires.

2. On pouvait donc espérer augmenter le rendement de ces transferts en dispersant les molécules de naphtalène dans un cristal de benzophénone. Une condition nécessaire est qu'on puisse accumuler dans l'état triplet les molécules du donneur cristallisé. C'est le cas de la benzophénone où la conversion interne qu'on observe entre états S* et T en solution, se produit également dans le cas du cristal à 77°K où toute la luminescence est retardée mais dans ce dernier cas la structure vibrationnelle est moins accusée, la bande (O′, O″) est décalée de 1900 cm^{-1} vers le rouge et la durée de vie est considérablement allongée (5.10^{-2}s) : cette augmentation de la durée de vie du donneur est favorable aux transferts. Au contraire, avec le naphtalène pur cristallisé, la conversion S* → T, si elle se produit, ne donne lieu à aucune émission retardée dans la région spectrale correspondant aux fortes bandes du spectre T → S qu'on observe avec les solutions étendues vitreuses (*fig.* 1, *a*) ou cristallisées (*fig.* 1, *b*).

Enfin l'étude thermique des mélanges benzophénone-naphtalène ne révèle ni solutions solides ni complexes moléculaires mais seulement un eutectique fondant à 7°,5 pour 86 moles de benzophénone et 14 moles de naphtalène [4].

3. Nous avons donc étudié la fluorescence retardée de nombreux mélanges solides benzophénone-naphtalène, fondus, finement broyés après solidification et refroidis à 77°K. Grâce à un phosphoroscope type Becquerel ([5]) tournant à 7 t/mn, nous avons pu éliminer, outre la lumière excitatrice, le spectre T → S de la benzophénone sans réduire sensiblement la fluorescence retardée du naphtalène dont la durée de vie dépasse 2 s.

L'excitation était filtrée par un verre de Wood.

Un premier résultat, assez inattendu, est la finesse des bandes du spectre T → S du naphtalène et cela quelle que soit la composition du mélange (*fig.* 1, *c*, *d*, *e*): comparer au spectre *b* de la solution dans le pentane-*n*).

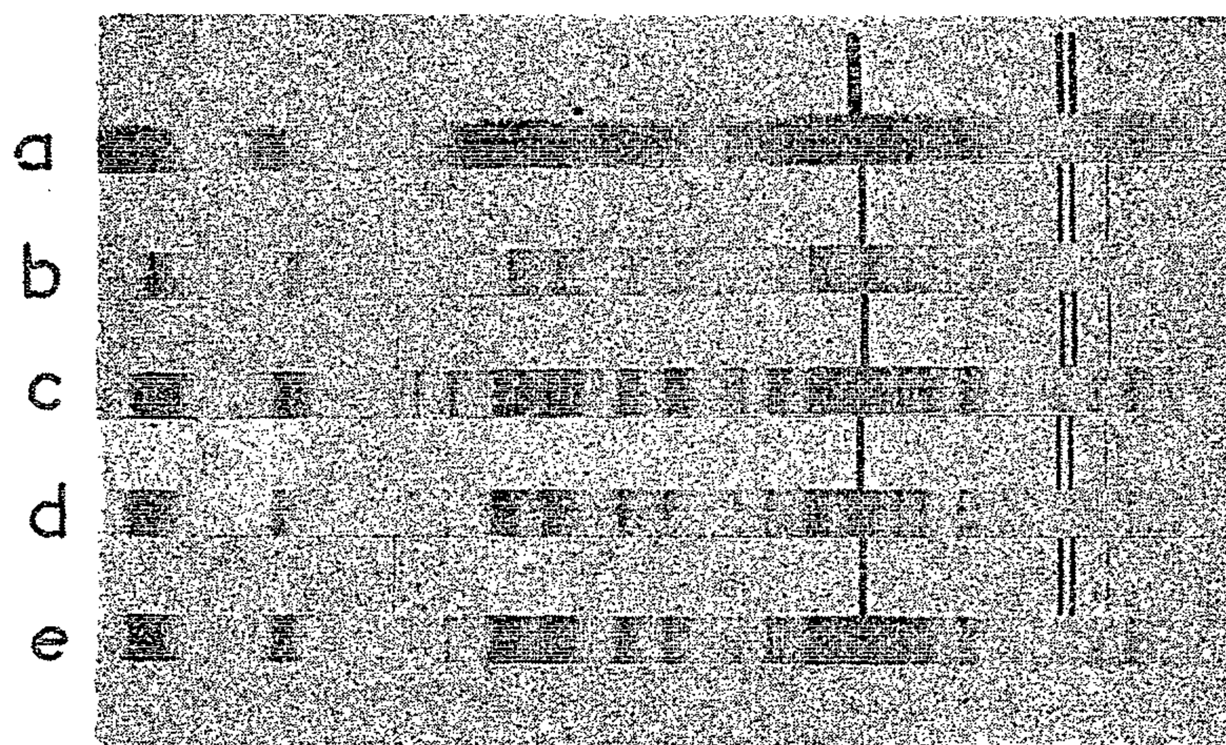


Fig. 1. — Spectres T → S du naphtalène à 77°K.
a. en solution vitreuse, $c = 10^{-2}$, pose : 3 mn; *b*. en solution dans le pentane *n*, $c = 10^{-2}$, pose : 30 mn; *c*. en solution dans le benzophénone, $c = 10^{-3}$, pose : 10 mn; *d*. eutectique naphtalène-benzophénone, $c = 0,14$, pose : 10 mn; *e*. mélange : 3 moles naphtalène pour 1 mole benzophénone, pose : 10 mn.

Un autre résultat remarquable est l'intensité des spectres T → S de certains mélanges eu égard à leur teneur en naphtalène. Dans le cas des mélanges pauvres en naphtalène, on peut supposer constante et totale l'absorption, par la benzophénone, des radiations excitatrices. Avec une pose de 10 mn on peut observer le spectre T → S du naphtalène lorsque sa fraction molaire *c* atteint 10^{-5}. L'intensité I croît rapidement lorsque la fraction molaire *c* du naphtalène passe de 10^{-5} à 10^{-3} (spectre *c* de la figure 1) puis décroît lentement. Le rapport I/*c* qui mesure le rendement des transferts, décroît très rapidement lorsque *c* dépasse 10^{-3} (*fig.* 2).

Si l'on admet que le transfert $D_T^* + A \to D + A_T^*$ est particulièrement efficace lorsque les molécules du donneur D et d'accepteur A sont au contact, on doit envisager également, dans le cristal, des transferts d'excitation entre molécules voisines de benzophénone et donc prévoir une « sphère d'action » autour de chaque molécule de naphtalène. Si l'on admet que le

maximum pour I/c est atteint lorsque les « sphères d'action » englobent l'ensemble des molécules de benzophénone, on peut déduire de nos mesures qu'une molécule A peut être excitée à partir d'une quelconque des 10^3 molécules du donneur qui l'entourent.

Les spectres T → S du naphtalène dissous dans la benzophénone solide sont plus intenses que ceux obtenus par conversion S* → T à partir de solutions étendues et de même concentration mais dans des solvants inertes; cependant comme dans les deux processus les absorptions diffèrent par leur intensité et leur domaine spectral, la comparaison des rendements n'est pas immédiate.

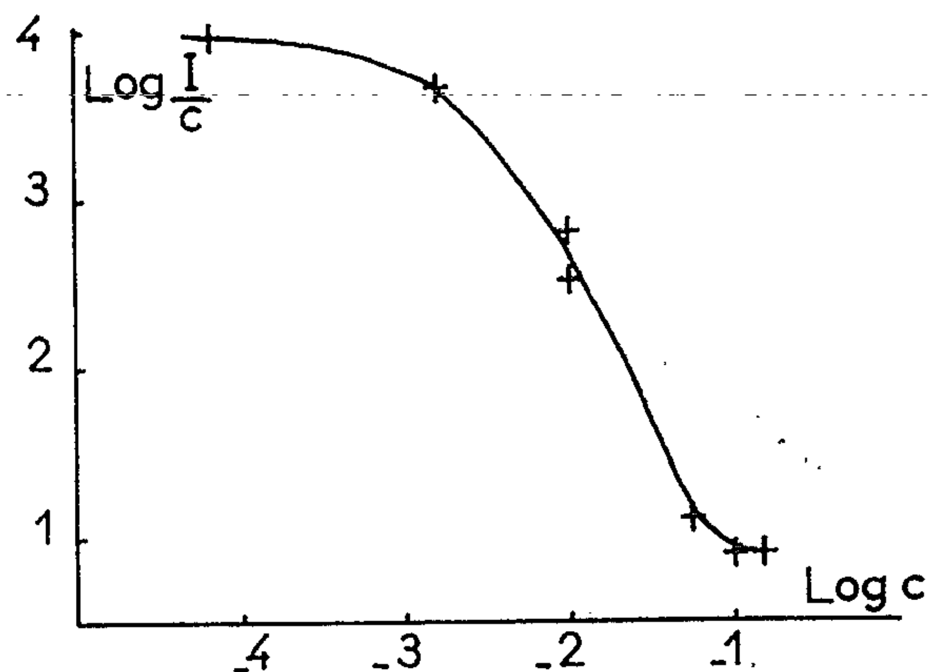


Fig. 2.
[c, fraction molaire; I, intensité T → S du naphtalène (on a pris égale à l'unité l'intensité pour l'eutectique c = 0,14)].

Lorsque la concentration en naphtalène augmente et dépasse celle de l'eutectique ($c > 0,14$) l'intensité augmente mais très lentement et le rapport I/c diminue. On peut supposer que lorsqu'un mélange fondu riche en naphtalène cristallise, on obtient d'abord du naphtalène pur puis un mélange qui comprend toute la benzophénone et un nombre d'abord croissant de molécules de naphtalène au contact du donneur, donc pouvant être excitées par transfert. Mais lorsque la fraction molaire de la benzophénone devient inférieure à 0,10, l'absorption et donc l'émission diminuent rapidement.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) *Trans. Faraday Soc.*, 52, 1956, p. 1042 et *J. Chim. Phys.*, 55, 1958, p. 698.

(2) H. L. J. Backstrom et K. Sandros, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 48.

(3) *Abstracts Intern. Conf. Luminescence*, New-York, 9-13 octobre 1962.

(4) *Tables annuelles de Constantes*, III, p. 98 (d'après N. Kurnakow et N. N. Efremov).

(5) R. Lochet et A. Rousset, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 102 S.

CYTOPATHOLOGIE. — *Sur divers mécanismes intervenant dans l'effet inhibiteur de poussières de diatomite vis-à-vis du pouvoir fibrosant du quartz.* Note (*) de

MM. **Albert Policard, Maurice Letort, Jean Charbonnier, André Collet,** Mme **Henriette Daniel-Moussard** et M. **Jean-Claude Martin.**

L'effet inhibiteur de l'addition de diatomite sur le pouvoir fibrosant de poussières de quartz n'est pas dû à un effet de dilution du quartz. Il a un caractère cellulaire et ne s'exerce que si le quartz et la diatomite sont présents simultanément dans une même cellule qui, alors, ne subit pas de dislocation. Diverses hypothèses sont envisagées pour tenter d'expliquer ce phénomène.

Deux Notes antérieures ont exposé l'effet inhibiteur exercé par l'addition de diatomite sur l'action fibrogénétique de particules de quartz, introduites expérimentalement dans la cavité péritonéale (1) ou dans le poumon (2) chez le Rat. Ainsi, en mélangeant à de la silice cristallisée anhydre, telle que le quartz, une certaine quantité de diatomite naturelle, on supprime à peu près totalement la capacité fibrosante du quartz. Cette dernière est définie par le rapport du collagène formé au poids de quartz retrouvé dans la lésion; plus ce rapport est faible, plus l'inhibition de l'action du quartz est grande.

Une question préalable se pose. L'addition à du quartz de substances biologiquement inertes n'agirait-elle pas par un « effet de dilution » ? Si l'on injecte dans la cavité abdominale d'un rat, soit une quantité déterminée de poudre de quartz, soit cette même quantité additionnée d'un poids égal d'une poussière inerte, une partie seulement, approximativement constante, des poussières se trouve fixée sur l'épiploon. Dans ces conditions, le poids de quartz retenu dans la lésion ainsi que la synthèse du collagène sont sensiblement réduits de moitié, sans que pour autant la capacité fibrosante du quartz soit diminuée. C'est ce qu'on observe avec le bioxyde de titane (expérience n° 1, tableau I).

Par contre, la diatomite, autre poussière inerte vis-à-vis du tissu conjonctif, présente à ce point de vue une différence profonde avec le bioxyde de titane. Il est clair qu'avec elle, on ne peut invoquer uniquement un phénomène de dilution : la quantité totale de collagène formée par épiploon, compte tenu du poids de collagène d'un épiploon normal, est pratiquement nulle; le rapport qui caractérise le pouvoir fibrosant correspond à la présence du collagène existant normalement dans l'épiploon (expérience n° 2, tableau I).

Un autre point, fort important, doit être souligné. Nous avons constaté expérimentalement que l'effet protecteur ne s'exerce que si le quartz et la diatomite *sont présents ensemble dans une même cellule.* Chez l'animal, des injections séparées de l'une et l'autre poudre sont sans effet. Le microscope électronique révèle d'ailleurs l'intime mélange des deux poudres dans les cellules les ayant phagocytées.

TABLEAU I.

Expériences n°		Poussières injectées (mg).	Nombre de rats.	Collagène par épiploon (mg) (*).	Quartz par épiploon (mg).	Collagène / Quartz (**).
1.	Quartz	(75)	20	25,8	14,9	1,73
	»	+ oxyde de titane (75-75)	20	14,0	5,4	2,59
2.	»	(75)	57	29,6	11,4	2,60
	»	+ diatomite A. 343 (75-50)	76	2,35	5,9	0,40
3.	»	(75)	20	29,0	8,9	3,26
	»	+ calcite (75-50)	20	8,7	7,7	1,13
4.	»	(75)	40	28,7	14,7	1,95
	»	+ diatomite lavée HCl (75-50)	38	18,1	9,0	2,01
5.	»	(75)	17	32,8	14,3	2,29
	»	+ diatomite A. 343 (75-10)	20	8,0	11,9	0,67
	»	» B. 349 (75-10)	20	20,6	14,3	1,44
	»	» X. 347 (75-10)	20	2,8	9,7	0,29
6.	»	(75)	20	24,8	18,8	1,32
	»	+ charbon noix de coco (75-23)	20	12,9	12,0	1,07
7.	»	(75)	18	22,2	16,1	1,38
	»	+ montmorillonite (75-12,5)	20	7,3	12,6	0,58
8.	»	(75)	20	32,6	10,6	3,07
	»	+ actigel (75-15)	20	6,0	4,7	1,28

Tous ces essais sont faits par le test péritonéal et le temps d'évolution est de trois semaines.

(*) Le poids de collagène d'un épiploon normal est compris entre 1 et 2 mg. On voit que dans les expériences avec quartz — diatomite, le collagène trouvé n'est que très légèrement supérieur.

(**) Pour les essais faits avec quartz + diatomite, ce rapport très faible, n'est pas nul en raison de la présence de collagène qui existe normalement dans l'épiploon et de la très faible quantité de collagène synthétisé.

Il semble donc que cet effet inhibiteur ait un *caractère cellulaire*. Effectivement, les examens histologiques ont permis d'établir le fait suivant. Sous l'influence du quartz seul, les cellules phagocytantes subissent une dislocation protéolytique avec mise en liberté dans le milieu intercellulaire des déchets de cette dislocation. Ainsi qu'il est connu ([3]), ([4]), ([5]) ceux-ci y provoquent le déclenchement d'une inflammation aseptique qui conduit à la fibrose. Au contraire, sous l'action simultanée du quartz et de la diatomite, la cellule phagocytante ne subit pas une telle dégénérescence. Elle garde son apparence morphologique générale; elle renferme seulement, en plus, des particules de quartz et de diatomite. Cette constatation permet d'affirmer ou bien qu'elle est restée vivante ou bien qu'elle a été coagulée sans protéolyse. Quoi qu'il en soit, fait certain et essentiel, la présence de diatomite a supprimé la dislocation protéolytique de la cellule et, par cela même, la réaction fibrosante.

Pourquoi l'addition de diatomite au quartz empêche-t-elle ainsi toute nécrose cellulaire ? Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées.

1. On peut concevoir l'existence d'une neutralisation de l'effet nocif du quartz par recouvrement de sa surface par des substances présentes dans la diatomite, sous forme d'impuretés minérales. Ces impuretés corres-

pondent surtout aux éléments Ca, Al, Fe, Mg comme l'indique le tableau II, dans lequel ils figurent sous forme d'oxydes. En réalité ces éléments, déjà signalés comme protecteurs vis-à-vis du quartz, existent dans la diatomite sous forme de composés dont nous nous efforçons de déterminer la nature minéralogique.

TABLEAU II.

Échantillon.	Impuretés minérales (%) (*).						Surface spécifique (m^2/g).
	CaO.	MgO.	Al_2O_3.	Fe_2O_3.	TiO_2.	Total.	
A. 343	0,1	0,16	0,88	1,6	0,18	2,92	9
B. 349	<0,1	0,21	0,35	1,3	0,15	2,11	12
X. 347	0,34	2,5	3,0	3,75	0,11	9,70	10,6

(*) Les éléments sont exprimés en pourcentage d'oxyde sans préjuger de la forme suivant laquelle ils sont effectivement engagés.

Les travaux avec l'aluminium sont bien connus. C'est ainsi que de l'alumine colloïdale ou de l'hydrate d'aluminium broyé, employés en injection intravasculaire, simultanément avec le quartz, assurent une protection complète du tissu conjonctif vis-à-vis de ce dernier ([6]); ces résultats découlent seulement d'examens histologiques. Des traces d'oxyde ferrique (broyage du quartz dans un mortier de fer) diminuent également la nocivité du quartz ([7]).

L'action du calcium, plus discutée, a été vérifiée par nous. L'addition de 50 mg de calcite à 75 mg de quartz réduit de 70 % le poids du collagène formé par le quartz seul, au cours du test péritonéal (expérience n° 3, tableau I).

Pour préciser le rôle des impuretés, nous avons lavé par l'acide chlorhydrique l'échantillon de diatomite A.343 (tableau II) diminuant ainsi jusqu'au dixième de sa valeur initiale, le taux de ses impuretés. Le pouvoir protecteur de cette diatomite devient insignifiant (expérience n° 4, tableau I). A la suite de ce traitement, sa teneur en eau n'a pratiquement pas changé tandis que sa surface spécifique ne s'est élevée que de 9 à 17 m^2/g.

D'autres essais ont été effectués avec trois lots de diatomite d'origine et de teneur en impuretés différentes (tableau II). Ils ont consisté à comparer leur pouvoir inhibiteur vis-à-vis du quartz. Pour rendre cette comparaison plus sensible, nous avons ajouté à 75 mg de quartz seulement 10 mg de diatomite, au lieu de 50, comme précédemment (expérience n° 5, tableau I). On constate un parallélisme entre l'effet protecteur et la teneur en impuretés minérales, principalement constituées par des composés du fer et de l'aluminium. C'est ainsi que l'échantillon X.347 s'est montré le plus actif du point de vue qui nous préoccupe. Des expériences sont en cours dans lesquelles des oxydes métalliques naturels sont directement utilisés.

2. Nous avons retenu aussi l'intervention possible du pouvoir absorbant de la diatomite, par exemple, vis-à-vis de certaines enzymes ou autres

protéines. Dans ce cas, l'addition au quartz de substances connues pour avoir une telle propriété devrait également inhiber l'action du quartz. Nous avons, en conséquence, utilisé le charbon de noix de coco et une montmorillonite; les quantités mises en œuvre ont été telles que leur capacité d'absorption vis-à-vis des protéines sériques soit celle présentée par 50 mg de diatomite.

Le charbon de noix de coco dont la surface spécifique est de 1326 m^2/g n'abaisse que très légèrement la formation du collagène (expérience n° 6, tableau I) mais sans commune mesure avec l'effet de la diatomite de surface spécifique comprise entre 9 et 12 m^2/g. Avec une montmorillonite, de surface spécifique égale à 22 m^2/g, la diminution du collagène a été de 67 % par rapport au témoin (expérience n° 7, tableau I).

A la suite de ces premières expériences, il ne semble pas possible de conclure en faveur du pouvoir absorbant. L'effet favorable de la montmorillonite peut s'expliquer, en effet, par d'autres propriétés, en particulier par le fait qu'elle est constituée essentiellement par du silicate d'aluminium.

3. Enfin la diatomite, silice amorphe hydratée, ne pourrait-elle pas former une couche protectrice autour des particules de quartz par transfert de silice hydratée, elle-même inoffensive pour les tissus ? Notre expérience n° 8 du tableau I a effectivement montré que l'addition d'actigel au quartz réduit partiellement son pouvoir fibrosant, confirmant ainsi des résultats antérieurs de Schlipköter (8).

Ces premiers essais paraissent en faveur de l'hypothèse de l'intervention des impuretés apportées par le truchement de la diatomite, ou celle d'un transfert de silice amorphe hydratée. Toutefois la preuve formelle de ces interventions manque encore. Ces hypothèses n'excluent pas, en outre, la possibilité de l'intervention d'autres mécanismes ou de leur association.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) A. Policard, M. Letort, J. Charbonnier, A. Collet, H. Daniel-Moussard et J.-C. Martin, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2372.

(2) A. Policard, M. Letort, J. Charbonnier, A. Collet, H. Daniel-Moussard et J.-C. Martin, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 978.

(3) V. Menkin, *J. Exp. Med.*, 67, 1938, p. 129.

(4) Peters, *Edimb. Med. J.*, 58, 1951, p. 197.

(5) W. G. Spector, *J. Path. Bact.*, 63, 1951, p. 93.

(6) M. Dworski, *Archives of Industrial Health*, 12, 1955, p. 229.

(7) P. Gross, M. C. Westrick et J. M. Mac Nerney, *Diseases of the chest*, 37, 1960, p. 1.

(8) H. W. Schlipköter, Communication privée.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Bourgeon et bouton dans l'œuvre d'Olivier de Serres.* Note (*) de Mlle **Anne-Marie Prévost**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Le terme le plus courant est œil ou mieux œillet, lorsqu'il s'agit de greffe. Bourgeon est employé fréquemment avec son sens botanique actuel. Bouton ne paraît pas.

La sémantique des mots bourgeon et bouton (1) ne peut manquer d'attirer l'attention sur l'importance de la pratique horticole dans l'évolution du sens de ces mots. Si nous voyons Tournefort en 1694 séparer les deux mots avec tant de décision, et adopter dans l'opposition qu'il veut leur reconnaître, l'attitude qui caractérise aujourd'hui encore les horticulteurs, on peut croire que c'est sous l'influence des praticiens qu'il a fait choix des sens qu'il pensait imposer. Il est donc très utile de poursuivre des recherches dans cette direction. Un siècle plus tôt (1600) paraissait *Le Théâtre d'Agriculture et Mesnage des Champs* (2) d'Olivier de Serres, Seigneur de Prades, qui, expliquant sa pensée et transmettant le fruit de son expérience à des hommes et femmes vivant aux champs ou destinés à y vivre, devait nécessairement faire intervenir la plupart des mots en usage; il constitue ainsi un document de première importance pour l'histoire de termes botaniques.

La constatation à laquelle conduit d'abord la lecture de l'Ouvrage, est que la Botanique n'y joue pratiquement aucun rôle. Il ne figure aucun nom des botanistes du siècle qui se termine, Ruel, Daléchamps, Dodoens, etc. et seul apparaît à propos du *Jardin Medecinal* « dressé... à Montpelier, par M. Richer de Beleval, Médecin du Roy et Professeur Anatomique et Botanique en l'Université de ladite ville », une relation entre deux domaines qui n'auraient aucun lien, si le Père de famille que veut instruire le livre, ne devait cultiver des simples en son jardin. Aussi pouvons-nous être d'autant plus assurés que les termes utilisés par Olivier de Serres sont les termes courants dans la langue française vulgaire en 1600.

Mais Olivier de Serres est fortement, comme toute son époque, sous l'influence des Anciens. Il peut souvent citer leurs œuvres de mémoire, alors que d'autres fois l'indication d'une référence implique un recours aux textes. Il leur accorde la place qu'à la fin du XVIe siècle il est logique de leur accorder. Par exemple dans le *Lieu troisiesme* ou Livre III consacré

à la Vigne et qui comporte 100 pages sur les 907 de l'œuvre, l'expression *les Anciens* est employée 21 fois, *les Antiques* 10 fois, *l'Antiquité* 3 fois; il cite 44 fois des noms d'auteurs et c'est Columelle, agronome comme lui, qui arrive en tête avec 13 citations, tandis que Pline est cité 9 fois, Caton 7, Constantin César 4, Varron et Palladius 2, Virgile une seule fois. Tantôt il s'appuye sur l'autorité des Anciens : « Ainsi sans hazard se fait cet entement, beaucoup prisé par les Anciens » (p. 175). Tantôt il critique leurs pratiques : Un des 15 chapitres du Livre III (p. 208) est intitulé : « Antiques façons de faire et gouverner les vins, plus pour distinction que pour instruction », et ailleurs (p. 205) : « Qui ne se contentera de ces faciles adresses pratiquera infinité de receptes... escriptes és livres de Caton, Palladius, Columelle, Pline, Constantin César, et autres Antiques (si toutefois le peu de raison qu'on trouve en plusieurs d'icelles dont aucunes s'en rendent ridicules, ne l'arreste). » Olivier de Serres peut donc dans le choix de ses termes être influencé par la langue latine des agronomes anciens.

Ce n'est guère dans l'Ouvrage qu'au Lieu Troisiesme : *De la culture de la Vigne* et au Lieu Sixiesme : *Des Jardinaces* (Herbes et Fruits potagers; herbes et fleurs odorantes; herbes medecinales, fruits des arbres, etc.) que peuvent être utilisés de façon régulière les termes bourgeon et bouton. Le relevé lexicologique de ces deux livres est très intéressant. L'intervention des questions de greffe et de taille qui doivent être traitées parallèlement dans les deux livres, accroît l'intérêt de la comparaison.

On remarque d'abord l'absence du terme bouton. A défaut d'un dépouillement systématique de tout l'Ouvrage, il n'a été trouvé qu'une fois et non comme un des mots d'Olivier de Serres : « Touchant l'Enter à Escusson, appellé aussi *Emplastration, Morceau* et *Bouton*, ... » (p. 608). Il n'est pas employé non plus dans le sens : jeune fleur non encore épanouie. Dans les 71 lignes consacrées « au Rozier et à la Roze » au *Lieu Sixiesme* traitant du Jardin (p. 502), bouture n'apparaît pas, non plus que fleur d'ailleurs, mais fleur est employée au Lieu *huictiesme* (p. 806) § *Quand commencer à distiller et quoy* ? « Après les bouts de Chesne, les rozes se présentent. Ce sont les plus recommandables fleurs pour distiller. »

Les mots *œil* et *bourgeon* sont synonymes et se rencontrent çà et là dans l'Ouvrage; œil est d'un emploi plus fréquent que bourgeon, non tant sous forme œil que comme diminutif *œillet*, presque seul employé pour le bourgeon porté par un écusson. (Pour les cinq chapitres relatifs aux greffes de la Vigne et des Arbres : œil, 10 fois; œillet, 23; bourgeon, 13.) Œil, au pluriel, est tantôt yeux, tantôt œils. La synonymie est établie par quatre emplois de « œil ou bourgeon ». Ainsi bourgeon joue à peu près, à côté d'œil, le rôle qu'avait *gemma* à côté *d'oculus* dans la langue latine.

Tandis qu'à propos des arbres les emplois d'œil (œillet) et bourgeon sont presque tous en relation avec la greffe, pour la Vigne, ces termes

interviennent encore à différentes occasions : choix des plantes : c'est « témoignage de fertilité, que d'avoir les yeux près-à-près l'un de l'autre » (p. 138), — quand il s'agit de planter une crocette (p. 150) et de bien placer les yeux les plus fertiles —, dans la taille de formation : « le nouveau plant... sera taillé sur terre environ quatre ou cinq doigts, contenans deux œils ou bourgeons qu'on y laissera pour fondement des jettons à venir » (p. 151), — dans la taille pour le fruit : « Des œils ou bourgeons sortent les raisins, d'où s'ensuit que tant plus d'œils y en a un cep, tant plus produit-il de fruit » (p. 154). Et l'on constatera avec étonnement qu'aux chapitres des « arbres fruictiers », il n'y a encore, en 1600, rien qui corresponde à la taille pour le fruit : « la conduite du branchage » des arbres est seulement « Esmunder, Eslager, Etester », à moins qu'il ne s'agisse de l'« Espalier et Palissade » : « les Arbres plantés en haye s'entre-embrassent et s'entrelient les uns les autres, sans distinction d'espèce, jettans en toute liberté, leur bois, leur fleur, et leur fruict, depuis terre jusqu'à la hauteur qu'on leur veut donner » (p. 599). On se contentera de couper « les bouts et cimes des arbres, à toutes les fois qu'on s'appercevra excéder la mesure donnée ». Mais on ne réalise pas une taille fruitière, tandis qu'on en fait une pour la vigne.

Puisque bourgeon ne saurait avoir le sens de « *surculus* », quels sont les mots traduisant cette idée pour Olivier de Serres ? L'œil ou bourgeon en se développant donne naissance à un *jetton* s'il s'agit d'arbres, à un jetton, mais surtout à un *sarment* s'il s'agit de Vigne. On rencontre encore, par ordre de fréquence d'emploi, *vergeton*, *branchette*, *brin* et *cion*.

Au total, en 1600, dans cette œuvre, marquée par l'intérêt presque exclusif pour la pratique, bouton ne joue aucun rôle. Œil, dont les trois grands Dictionnaires français-latin n'envisagent pas un sens botanique, est courant, avec son diminutif œillet. Bourgeon enfin a même sens que pour nous. C'est donc ailleurs qu'il faut chercher la raison qui a décidé le choix de Tournefort.

(*) Séance du 26 mars 1962.

([1]) L. PLANTEFOL et A.-M. PRÉVOST, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1143; 254, 1962, p. 592.

([2]) O. DE SERRES, *Le Théâtre d'Agriculture et Mesnage des Champs*, Paris, 1600. Références d'après l'édition Du Mesnil, Lyon, 1623.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne, 24, rue Lhomond.*)

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Un système logistique très faible pour le calcul propositionnel classique.* Note (*) de M. **Jean Porte**, présentée par M. Paul Montel.

Un système logistique comprenant un seul schéma d'axiomes et un nombre fini (en fait : 136) de règles de forme très simple permet de déduire toutes les thèses du calcul propositionnel classique. La déductibilité de ce système est plus faible que celle de tous les autres systèmes suffisants pour le calcul classique qui ont été publiés jusqu'à ce jour.

Soient Π et Π_0 les systèmes logistiques définis de la façon suivante : Il y a une infinité dénombrable d'atomes (ou « variables propositionnelles »), $p_1, p_2, \ldots p_i, \ldots$ — l'ordre naturel des indices étant appelé « ordre alphabétique » des atomes; il y a trois connecteurs : $\neg$ (connecteur unaire dit « négation »), $\vee$ (connecteur binaire dit « disjonction »), et & (connecteur binaire dit « conjonction »); les formules sont formées à partir des atomes et des connecteurs de la façon usuelle.

Le système Π_0 n'a pas d'axiome, mais a 136 règles de déduction, qu'on peut classer en 17 ensembles de 8 règles chacun, dont les « chefs de file » sont les règles suivantes :

R 1.1 : $(x \& y) \& z \vdash x \& (y \& z)$;
R 2.1 : $(x \& (y \& z)) \& u \vdash (x \& y) \& (z \& u)$;
R 3.1 : $(x \vee y) \vee z \vdash x \vee (y \vee z)$;
R 4.1 : $(x \vee (y \vee z)) \vee u \vdash (x \vee y) \vee (z \vee u)$;
R 5.1 : $x \& y \vdash y \& x$;
R 6.1 : $x \vee y \vdash y \vee x$;
R 7.1 : $x \& (y \vee z) \vdash (x \& y) \vee (x \& z)$;
R 8.1 : $\neg(x \vee y) \vdash \neg x \& \neg y$;
R 9.1 : $\neg(x \& y) \vdash \neg x \vee \neg y$;
R 10.1 : $\neg\neg x \vdash x$;
R 11.1 : $x \& x \vdash x$;
R 12.1 : $x \vee x \vdash x$;
R 13.1 : $(x \& \neg x) \vee x \vdash x$;
R 14.1 : $x \vee (y \& z) \vdash (x \& (y \vee \neg y)) \vee (y \& z)$;
R 15.1 : $x \vee y \vdash (x \& (y \vee \neg y)) \vee y$;
R 16.1 : $(x \& \neg x) \& y \vdash (x \& \neg x) \& (y \& \neg y)$;
R 17.1 : $(x \& \neg x) \& \neg y \vdash (x \& \neg x) \& y$.

Les huit règles de chacun de ces ensembles se construisent toujours de la même façon, par exemple :

R 10.1 : $\neg\neg x \vdash x$;
R 10.2 : $\neg\neg x \vee a \vdash x \vee a$;
R 10.3 : $\neg\neg x \& b \vdash x \& b$;
R 10.4 : $(\neg\neg x \& b) \vee a \vdash (x \& b) \vee a$;
R 10.5 : $x \vdash \neg\neg x$;
R 10.6 : $x \vee a \vdash \neg\neg x \vee a$;
R 10.7 : $x \& b \vdash \neg\neg x \& b$;
R 10.8 : $(x \& b) \vee a \vdash (\neg\neg x \& b) \vee a$.

(Dans ce qui précède, x, y, z, u, a et b sont des formules quelconques.)

On remarque que :

1° chacune des règles est à un seul antécédent;

2° l'antécédent et le conséquent de chacune des règles contiennent exactement les mêmes atomes.

Le système H a les mêmes règles que H_0 et, de plus, le schéma d'axiomes :

$$\mathfrak{A} : \quad \vdash \neg x \vee x.$$

(Dans ce qui suit, « $\vdash$ » représentera la déductibilité de H, et « $\vdash_0$ » la déductibilité de H_0.)

La « forme normale » d'une formule quelconque sera définie comme dans Church (*Introduction to mathematical logic*, § 24.9) [1], avec la convention supplémentaire que la forme normale d'une antithèse [2] du calcul propositionnel classique, x, contenant les atomes $p_{n_1}, p_{n_2}, \ldots, p_{n_k}$ $(n_1 < n_2 < \ldots < n_k)$ est la formule $(\ldots(((p_{n_1} \& \neg p_{n_1}) \& p_{n_2}) \& p_{n_3}) \ldots) \& p_{n_k}$. Ainsi toute formule possède une forme normale et une seule. La forme normale de la formule x sera appelé « νx ».

THÉORÈME 1. — *Dans H_0 on a, pour toute formule x :*

$$x \vdash_0 \nu x \qquad \text{et} \qquad \nu x \vdash_0 x.$$

THÉORÈME 2. — *Les thèses de* H *sont exactement les mêmes que celles du calcul propositionnel classique (avec $\neg$, & et $\vee$ comme connecteurs).*

THÉORÈME 3. — *On ne peut avoir*

$$x_1, \ldots, x_n \vdash y$$

que dans l'un des deux cas suivants :

1° *ou bien y est une thèse classique;*

2° *ou bien il existe un x_i $(1 \leq i \leq n)$ tel que*

$$x_i \vdash_0 y$$

et alors x_i et y ont exactement les mêmes atomes.

Conséquences. — Le système H possède une déductibilité très faible [3] (pour un système suffisant à déduire les thèses classiques). En particulier, la règle de détachement pour l'implication, $\supset$, [4] n'est pas D-acceptable [5], c'est-à-dire qu'on n'a pas

$$x, x \supset y \vdash y$$

pour toutes formules x, y. Mais on n'a pas davantage, en général

$$x, x \equiv y \vdash y \quad [6]$$

ni

$$x \equiv y, y \equiv z \vdash x \equiv z$$

ni même

$$x \vdash x \vee y$$

ni

$$x \& y \vdash x.$$

par exemple.

Remarques. — 1° L'indépendance des règles de II n'a pas été examinée en détail, mais il est certain que quelques-unes au moins ne sont pas T-indépendantes (ni, à plus forte raison, D-indépendante) ([7]).

2° On aurait des résultats similaires pour d'autres « formulations » du calcul propositionnel classique (par exemple avec la négation et l'implication comme seuls connecteurs).

(*) Séance du 19 mars 1962.

([1]) Church l'appelle « The full disjunctive normal form ».

([2]) Ou « contradiction » : les antithèses sont les formules dont les négations sont des thèses.

([3]) En fait, plus faible que celles de tous les systèmes publiés dans la littérature à ma connaissance.

([4]) Quelle que soit la définition adoptée pour l'implication, soit

$$x \supset_1 y = \neg x \vee y$$

ou bien

$$x \supset_2 y = \neg(x \,\&\, \neg y)$$

ou bien une autre définition acceptable.

([5]) *Voir* J. PORTE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 188.

([6]) Avec $x \equiv y = (x \supset y) \,\&\, (y \supset x)$.

([7]) *Voir* J. PORTE, *loc. cit.*

ALGÈBRE. — *Valuation des anneaux avec diviseurs de zéro au moyen des demi-groupes totalement ordonnés. Propriétés des anneaux valuables et critère de valuabilité.* Note (*) de M. **Jean-Barben Coffi-Nketsia**, présentée par M. Paul Montel.

Soit D un demi-groupe commutatif (c'est-à-dire un ensemble organisé par une loi de composition interne $\xi\eta$ associative, commutative) ayant un élément unité 1 et un annulateur 0 (autrement dit pour tout $\xi \in D$ on a $1\xi = \xi$; $0\xi = 0$; on remarque 1 et 0 de cette sorte sont uniques). D est un *demi-groupe ordonné* s'il est muni d'un ordre (strict) $\xi < \eta$ tel que : 1° si $\xi, \eta, \zeta \in D$ $\xi < \eta \Rightarrow \xi\zeta \leqq \eta\zeta$ et 2° $0 < 1$ (d'où $0 = 0\,\xi \leqq 1\,\xi = \xi$ pour tout $\xi \in D$). Si l'ordre est total, D sera dit *totalement ordonné*.

Soit A un anneau unitaire, D un demi-groupe totalement ordonné. Une application $a \to |a|$ de A dans D sera dite une D-*valuation de* A (ou une *valuation de* A si D n'est pas spécifié) si elle satisfait les axiomes :

$$1^\circ\ |x| = 0 \Leftrightarrow x = 0; \qquad 2^\circ\ |xy| = |x|\,|y|; \qquad 3^\circ\ |x+y| \leqq \operatorname{Max}\{|x|, |y|\}.$$

Il est clair que, si x est un diviseur de zéro dans A, $\xi = |x|$ est un diviseur de zéro dans D. Dans tout ce qui suit, on se bornera aux valuations telles que $|1| = 1$. Cette hypothèse n'est pas restrictive, car elle est satisfaite si $a \to |a|$ est une application de A sur D. Et l'on peut toujours considérer $a \to |a|$ comme surjective en remplaçant D par l'ensemble $|A|$ des $|a|$, $a \in A$. Un anneau est dit *valuable* si, pour un D convenable de cette forme, il possède une D-valuation. S'il en est ainsi, puisque la valuation d'un produit de termes ne dépend pas, en vertu de 2° et de la commutativité de D, de l'ordre des termes, on voit que tous les produits (sans répétitions) de termes donnés (pouvant être égaux) ont une même valuation. En particulier, si un produit est nul, tous les produits qui s'en déduisent par permutation des termes le sont aussi. Ainsi si $x \in A$ est un diviseur de zéro à gauche et en particulier annulateur à gauche d'un $y \in A$, c'est-à-dire si $xy \in 0$, il l'est aussi à droite (car, alors, $yx = 0$); on note Z l'ensemble des diviseurs de zéro de A. Si a est un élément nilpotent de A on appelle le plus petit entier $n(a)$ tel que $a^{n(a)} = 0$ *degré de nilpotence de* a; en particulier, si $n(a) = 2$ (donc $a^2 = 0$), a est dit *self-annulant*. Soient R l'ensemble des éléments nilpotents de A, R_n l'ensemble des $a \in A$ tels que $a^n = 0$ et S l'ensemble des éléments self-annulants de A.

Soient : $s \in S$; $r_n \in R_n$ mais $\notin R_{n-1}$; $z \in Z$ mais $\notin R$; $a \in A$ mais $\notin Z$; si $2 < n_1 < n_2$, *on a* $|s| < |x_{n_1}| < |r_{n_2}| < |z| < |a|$. En effet, on a $0 = |s^2| = |s|^2 < |r_{n_1}|^2 \neq 0$, ce qui exclut $|s| \geqq |r_{n_1}|$; de même, on a $0 = |r_{n_1}^{n_1}| = |r_{n_1}|^{n_1} < |r_{n_2}^{n_1}| \neq 0$, d'où $|r_{n_1}| < |r_{n_2}|$; $|r_{n_2}^{n_2}| < |z^{n_2}| \neq 0$, d'où $|r_{n_2}| < |z|$; puisque $z \in Z$, il existe un $y \in Z$ tel que $zy = 0$, tandis que, si $a \notin Z$, on a $ay \neq 0$, d'où $0 = |z|.|y| < |a|.|y|$ et $|z| < |a|$.

On a $R_n^n = (0)$. En effet, soit $\rho = r_{n,1}\, r_{n,2} \ldots r_{n,n}$ un produit de n éléments de R_n. D étant totalement ordonné, parmi les $|r_{n,i}|$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$ il existe une valuation maximale, soit $|r_{n,i_0}|$; alors quel que soit i, on a $|r_{n,i}| \leqq |r_{n,i_0}|$, de sorte que $|\rho| \leqq |r_{n,i_0}|^n = |r_{n,i_0}^n| = |0| = 0$ et $\rho = 0$; en particulier, $S^2 = (0)$. Ceci montre que R_n *est un idéal bilatère* car $(R_n + R_n)^n = \sum C_n^i R_n^i R_n^{n-i} = \left(\sum C_n^i\right) R^n = (0)$, donc $(R_n + R_n) \leqq R_n$; et si $a \in A$ et $r_n \in R_n$, on a $|(ar_n)^n| = |(r_n a)^n| = 0$, d'où $ar_n \in R_n$ et $r_n a \in R_n$. Il est clair que $R = \bigcup R_n$ et $S = R_2$ sont des idéaux bilatères de A.

x et y étant deux annulateurs mutuels, autrement dit $xy = 0$ (auquel cas $yx = 0$), soit par exemple $|x| \leqq |y|$; alors, $|x^2| = |x|^2 \leqq |x|.|y| = 0$, d'où $x^2 = 0$ et $x \in S$. Ainsi, *tout diviseur a possède un annulateur appartenant à* S *et si* $a \notin S$, *il ne possède que de tels annulateurs.*

En particulier, l'*unité* 1 *de l'anneau* A *est son seul idempotent.* En effet, si e et e' sont deux idempotents orthogonaux, ils sont annulateurs mutuels, donc l'un d'eux appartient à S, par exemple e, et l'on a $e = e^2 = 0$; et si 1 et $e \neq 1$ sont deux idempotents de A, alors e et $1 - e$ sont deux idempotents orthogonaux. Z *est un idéal bilatère de* A. En effet, si $z_1, z_2 \in Z$ on peut supposer (en changeant éventuellement l'ordre d'indices) que $|z_1| \leqq |z_2|$; alors si y est un annulateur de z_2, on aura

$$|z_1 y| = |z_1|.|y| \leqq |z_2|.|y| = |z_2 y| = 0, \qquad \text{donc} \quad z_1 y = 0$$

et, par suite $(z_1 \pm z_2)\,y = 0$ et $z_1 \pm z_2 \in Z$.

Si $zy = 0$, $a \in A$, on a $(az)y = a\,(zy) = a.0$, d'où $az \in Z$ et pour la même raison $za \in Z$. A/Z *et* A/R *sont des anneaux intègres* (donc Z et R sont des idéaux premiers de A). En effet, si $xy \equiv 0 \pmod{Z}$ $[x, y \in A]$, il existe un $t \in A$, $t \neq 0$ tel que $xyt = 0$, ce qui entraîne $y \in Z$ si $yt = 0$ ou $x \in Z$ si $yt \neq 0$. De même, si $xy \equiv 0 \pmod{R}$, c'est-à-dire $xy \in R$, il existe un entier n tel que $(xy)^n = 0$, ce qui entraîne $x^n y^n = 0$, donc ou bien $x^n \in S$ ou bien $y^n \in S$ On a $x^{2n} = 0$ ou $y^{2n} = 0$; d'où $x \in R$ ou $y \in R$.

Soient Γ, Σ, Δ, Δ_n les ensembles de valeurs prises par $|\ldots|$ sur $\complement_A Z$, $\complement_Z R$, R, R_n respectivement. Si $a, b \in \complement_A Z$ et $a \equiv b \pmod{Z}$, donc $a - b \in Z$, on aura $|a - b| < |a|$, ce qui entraîne en vertu de 3° (ultramétricité) $|a| = |b|$; ainsi *la valuation de* $\complement_A Z$ *est induite par celle de* A/Z. Pour la même raison *celle de* $\complement_A R$ *l'est par celle de* A/R (et, en particulier, la valuation de $\complement_Z R$ est induite par celle de Z/R). On a donc $D = \Gamma \cup \Sigma \cup \Delta$, où $\Gamma > \Sigma > \Delta$. Σ est l'ensemble des diviseurs de zéro dans D qui ne sont pas nilpotents et Γ est l'ensemble des éléments nilpotents de D.

A étant un anneau quelconque, soient $N_g(a)$ et $N_d(a)$ les ensembles des annulateurs gauches et droits de $a \in A$. Supposons que A soit valué. Alors, on a, comme on a déjà vu, $N_g(a) = N_d(a)$, et l'on notera cet

ensemble $N(a)$. En plus puisque zab et zba sont nuls en même temps on a $N(ab) = N(ba)$ et puisque $|a| \leqq |b|$ et $zb = 0$ implique $za = 0$, $|a| \leqq |b|$ implique $N(a) \supseteq N(b)$, autrement dit la famille $\mathfrak{U}$ des $N(a)$, $a \in A$, est totalement ordonnée par l'inclusion et $|a| = |b|$ implique $N(a) = N(b)$. Ainsi, $|a| \to N(a)$ est une application de D sur $\mathfrak{U}$ qui est monotone au sens large. On peut se poser la question : existe-t-il une valuation $|\ldots|_{\min}$ de A telle que $|a|_{\min} \to N(a)$ soit une application biunivoque (une telle valuation $|\ldots|_{\min}$ serait la moins fine possible)? Cela résulte du

THÉORÈME DE VALUABILITÉ. — *Soit* A *un anneau unitaire. Alors,* A *est valuable si et seulement s'il satisfait aux conditions suivantes : 1° pour tout* $a \in A$, $N_g(a) = N_d(a)$ [et l'on note $N(a)$ cet ensemble]; 2° *pour tous* a, $b \in A$, $N(ab) = N(ba)$; 3° *la famille* $\mathfrak{U} = \{N(a); a \in A\}$ *est totalement ordonnée par l'inclusion.* A *possède, en particulier, une valuation telle que* $|a| \to N(a)$ *soit une application biunivoque de* D *sur* $\mathfrak{U}$.

Démonstration. — La nécessité des hypothèses a été déjà démontrée, supposons que A y satisfait. Montrons d'abord que $N(ab)$ ne dépend que de $N(a)$ et $N(b)$ et en est une fonction monotone (au sens large). On a $z \in N(ab)$ si et seulement si $abz = (ab)z = 0$, autrement dit si et seulement si $bz \in N(a)$. Par suite, si $N(a) \subseteq N(a')$, on a $N(ab) \subseteq N(a'b)$ et, en particulier, $N(a) = N(a')$ implique $N(ab) = N(a'b)$. Mais alors $N(a) = N(a')$ et $N(b) = N(b')$ impliquent $N(ab) = N(a'b) = N(ba') = N(b'a') = N(a'b')$. Ceci posé, organisons $\mathfrak{U}$ en un demi-groupe ordonné. Posons, d'abord, $N(a) < N(b)$ quand $N(a) \supset N(b)$; en vertu de 3°, $\mathfrak{U}$ est totalement ordonné par rapport à cet ordre. Ensuite, définissons une loi de composition $\star$ dans $\mathfrak{U}$, en posant $N(a) \star N(b) = N(ab)$ [ce qui est possible car $N(ab)$ ne dépend que des $N(a)$ et $N(b)$]. Cette loi est commutative, car, $N(b) \star N(a) = N(ba) = N(ab) = N(a) \star N(b)$ et associative, car $[N(a) \star N(b)] \star N(c) = N([ab]c) = N(a[bc]) = N(a) \star [N(b) \star N(c)]$. Donc $\mathfrak{U}$ est un demi-groupe par rapport à $\star$. $N(1) = \{0\}$ en est un élément neutre, car $N(1) \star N(a) = N(1a) = N(a)$, et $N(0) = A$ en est l'annulateur, car $N(0) \star N(a) = N(0a) = N(0)$. En plus, si $N(a) \leqq N(b)$, donc $N(a) \supseteq N(b)$, on a $N(ac) \supseteq N(bc)$, d'où $N(a) \star N(c) \leqq N(b) \star N(c)$. Enfin, on a $N(0) = A \supset \{0\} = N(1)$, d'où $N(0) < N(1)$. Ainsi, $\mathfrak{U}$ organisé par $<$ et $\star$ est un demi-groupe totalement ordonné D.

Posons $|a| = N(a)$. On a $|a| = N(0) = A$ si et seulement si $aA = \{0\}$, ce qui implique $a = a1 = 0$. $N(1) = |1|$ est bien l'élément neutre de D. Si $a, b \in A$ on peut poser, par exemple, $|a| \leqq |b|$, autrement dit $N(a) \supseteq N(b)$. Mais alors, si $z \in N(b)$, on a $z \in N(a)$, d'où $z(a+b) = za + zb = 0$. Ainsi, $N(a+b) \supseteq N(b)$, donc $|a+b| \leqq |b| = \text{Max}(|a|, |b|)$. Enfin, on a $|ab| = N(ab) = N(a) \star N(b) = |a| \star |b|$. La fonction $|x|$ est donc une D-valuation de A, et A est valuable. En plus, $N(a) = |a| \to N(a)$ est une application identique, donc biunivoque, du support de D sur $\mathfrak{U}$.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(*Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

ALGÈBRE. — *La forme générale des structures algébriques résiduées.*
Note (*) de M. **Thomas Scott Blyth**, présentée par M. Jean Leray.

Dans une Note antérieure [1] nous avons donné la forme générale des groupoïdes résidués. Ici nous donnons quelques résultats supplémentaires pour des structures résiduées plus particulières. Nous utiliserons les mêmes notations que dans [1].

1. Lemme 1. — *Si $\mathcal{G}$ possède un élément minimal, chaque classe de $\mathcal{G}/\mathcal{R}$ est un ensemble filtrant supérieurement.*

Soit $\underline{x}$ minimal et considérons deux éléments a, a' tels que $\hat{a} \cap \hat{a}' \neq \emptyset$; prenons $a^\star \in \hat{a} \cap \hat{a}'$. Puisqu'il existe $y \in \mathcal{G}$ tel que $ay = \underline{x}$, nous avons, d'après l'isotonicité, $a' y \geqq a^\star y = ay = \underline{x}$, d'où $a \leqq a' y \cdot . y$. Mais on a aussi $a' \leqq a' y \cdot . y$; donc $\check{a} \cap \check{a}' \neq \emptyset$ [2]. De ce résultat alors et de la définition de l'équivalence $\mathcal{R}$ résulte que $\check{x} \cap \check{y} \neq \emptyset$ pour tout x et y dans $\mathcal{G}$ tels que $x \equiv y\ (\mathcal{R})$.

Lemme 2. — *Les équivalences F_x et ${}_xF$ [3] sont plus fines que $\mathcal{R}$, $\forall x \in \mathcal{G}$.*

En effet, $a \equiv b\ (F_x) \Leftrightarrow xa = xb$. Donc [[1], th. 1] $\mathfrak{X}\mathfrak{A} = \mathfrak{X}\mathcal{B}$, d'où [[1], th. 2] $\mathfrak{A} = \mathcal{B}$; c'est-à-dire $a \equiv b\ (\mathcal{B})$.

Lemme 3. — *Le demi-groupe résidué $\mathcal{D}$ possède un élément minimal si, et seulement si, il comporte un élément c tel que $F_c = \mathcal{R}$.*

Soit c minimal et démontrons que $\mathcal{R} \subseteq F_c$: d'après le lemme 1, étant donné $x \equiv y\ (\mathcal{R})$ il existe $z \in x \cap \check{y}$. Puisqu'il existe $t (= c \cdot . z)$ tel que $tz = c$, il existe t tel que $x \equiv y\ (F_t)$. Mais dans un demi-groupe, $F_t \subseteq F_{\mu t}$, $\forall \mu \in \mathcal{D}$, et puisqu'il existe $\mu' (= c \cdot . t)$ tel que $\mu' t = c$, nous avons $F_t \subseteq F_c$. Donc $x \equiv y\ (\mathcal{R}) \Rightarrow x \equiv y\ (F_c)$.

Inversement, si $F_c = \mathcal{R}$, nous avons, en considérant $\mathcal{C}\mathfrak{A} = \mathcal{B}$, $ca = ca'$, $\forall a, a' \in \mathfrak{A}$. Soit $\underline{b} = ca$, $\forall a \in \mathfrak{A}$, et b' élément quelconque de $\mathcal{B}$; puisqu'il existe $a^\star (= b' . \cdot c)$ tel que $ca^\star \leqq b'$, nous avons $\underline{b} \leqq b'$. La classe $\mathcal{B}$ alors contient un élément minimum.

Lemme 4. — *Si $\mathcal{D}$ contient un élément minimal, il contient un élément maximal.*

Soit en effet $\underline{a}$ minimal dans $\mathfrak{A}$ avec $\mathfrak{A}\mathcal{B} = \mathcal{C}$; nous avons $\underline{a}b = \underline{c}$, $\forall b \in \mathcal{B}$, d'où $b \leqq \underline{c} . \cdot \underline{a}$, $\forall b \in \mathcal{B}$.

Nous avons donc la forme générale des demi-groupes résidués :

Théorème 1. — *Si le demi-groupe $\mathcal{D}$ est résidué, alors :*

ou bien 1° chaque classe de $\mathcal{D}/\mathcal{R}$ possède un élément maximum et un élément minimum;

ou bien 2° chaque classe de $\mathcal{D}/\mathcal{R}$ possède un élément maximum et aucun élément minimal;

ou bien 3° chaque classe de $\mathcal{D}/\mathcal{R}$ ne possède ni élément maximal ni élément minimal.

Nous avons aussi que, $\underline{a}$ étant minimal dans $\mathcal{D}$, l'élément x est maximal

si, et seulement si, il est résiduel par $\underline{a}$. Il en résulte en particulier que tout gerbier (éventuellement treillis) résidué $\mathfrak{T}$ qui contient un élément minimal possède un élément nul o et un élément universel I; $I = a.\cdot o = a\cdot.o$, $\forall a \in \mathfrak{T}$.

2. *Cas d'un semi-groupe $\mathfrak{S}$ et d'un quasi-groupe $\mathfrak{Q}$.*

LEMME 5. — *Si le semi-groupe résidué $\mathfrak{S}$ contient un élément minimal, l'équivalence $\mathcal{R}$ se réduit à l'égalité* (¹).

Considérons x minimal et $y \equiv x\ (\mathcal{R})$. Puisqu'il existe $z \in \check{x} \cap \check{y}$, il existe $t \in \mathfrak{S}$ tel que $tx = ty\ (t = \underline{x}\cdot.z)$. D'après les lois de simplifications alors, $\underline{x} = y$.

Il en résulte alors la forme générale des semi-groupes résidués :

THÉORÈME 2. — *Si le semi-groupe $\mathfrak{S}$ est résidué, alors :*

ou bien 1° *l'équivalence $\mathcal{R}$ se réduit à l'égalité;*

ou bien 2° *et* 3° *du théorème* 1.

Signalons aussi les résultats suivants pour un groupoïde résidué $\mathcal{G}$:

LEMME 6. — *Les équivalences* A_x, $_xA$, B_x, $_xB$ *sont plus fines que* $\mathcal{R}$, $\forall x \in \mathcal{G}$.

LEMME 7. — *Pour que $\mathcal{G}$ possède un élément maximal il faut et il suffit qu'il comporte un élément x tel que $\mathcal{R} = A_x$.*

THÉORÈME 3. — *Si le quasi-groupe $\mathfrak{Q}$ est résidué, toute équivalence des types* A, B *et* F *se réduit à l'égalité.*

De ces résultats et de l'analogue du lemme 5 pour les quasi-groupes résulte la forme générale des quasi-groupes résidués :

THÉORÈME 4. — *Si le quasi-groupe $\mathfrak{Q}$ est résidué, alors :*

ou bien 1° *l'équivalence $\mathcal{R}$ se réduit à l'égalité;*

ou bien 2° *chaque classe de $\mathfrak{Q}/\mathcal{R}$ ne contient ni élément maximal ni élément minimal.*

On déduit aisément des résultats ci-dessus la forme générale des groupes résidués.

3. Signalons aussi sans démonstration les résultats suivants :

LEMME 8. — *Pour que $\mathcal{D}$ contient un élément minimal il faut et il suffit qu'il comporte un élément x tel que $\mathcal{R} = B_x$.*

THÉORÈME 5. — *Dans un demi-groupe résidué $\mathcal{D}$ qui contient un élément minimal, l'équivalence $\mathcal{R}$ coïncide avec les équivalences $\mathcal{A}$-, $\mathcal{B}$- et $\mathcal{F}$-nomales* (²), (³).

THÉORÈME 6. — *$\mathcal{D}$ étant un demi-groupe $\mathcal{A}$-nomal ($\mathcal{B}$-nomal), l'équivalence $\mathcal{R}$ est l'équivalence $\mathcal{A}$-nomale ($\mathcal{B}$-nomale) si, et seulement si, $\mathcal{D}$ contient un élément maximal (minimal).*

THÉORÈME 7. — *Soit $\mathcal{D}$ un demi-groupe résidué avec un élément maximal. Pour que $\mathcal{D}$ contienne un élément minimal, il faut et il suffit qu'il soit $\mathcal{B}$-nomal.*

Ce résultat est un cas particulier du

THÉORÈME 8. — *Soit $\mathcal{D}$ $\mathcal{A}$-nomalement fermé; une des classes modulo l'équivalence $\mathcal{A}$-nomale admet un élément minimal si, et seulement si, $\mathcal{D}$ est $\mathcal{B}$-nomal.*

Comme corollaire, nous avons qu'aucun demi-groupe résidué du type (2) (*voir* le théorème 1) n'est $\mathcal{B}$-nomal.

Remarque. — Les éléments nomaux dans les demi-groupes commutatifs ont été introduits par Molinaro [3]. Ces travaux ont été généralisés par Maury [[6], § 3] mais avec une restriction sur les éléments $\mathfrak{A}$-nomaux qui est équivalente en effet à l'hypothèse que $\mathcal{D}$ soit non-commutatif mais $\mathcal{D}/\mathfrak{A}_z$ soit commutatif ($\mathfrak{A}_z$ étant l'équivalence $\mathfrak{A}$-nomale). Querré [5] a donné récemment une généralisation des travaux de Molinaro à partir des équivalences de fermeture et sans la restriction de Maury. Indépendemment de Querré, nous avons aussi généralisé les travaux de Molinaro en généralisant les travaux de Maury; ce développement sera publié dans ma thèse.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) T. S. Blyth, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2112.

(2) Notation : $\check{x} = \{ z \in \mathfrak{T} ; z \geqq x \}$.

(3) I. Molinaro, *Thèse Sc.*, Paris, 1956 (aussi *J. Math. pures et appl.*, 1960-1961).

(4) $\mathcal{S}$ est donc un quasi-groupe; c'est donc un groupe. *Voir* aussi [(3), p. 88].

(5) J. Querré, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 203; *Séminaire Dubreil-Pisot*, 1961-1962, n° 3.

(6) G. Maury, *Thèse Sc.*, Paris, 1960 (aussi *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 78, 1961).

TOPOLOGIE DIFFÉRENTIELLE. — *Un théorème d'isotopie sur les plongements de classe C^∞.* Note (*) de M. **Manuel Arala Chaves** [1], présentée par M. Jean Leray.

On énonce un théorème sur l'espace des plongements d'une variété E dans une variété F, qui sont tangents d'ordre ∞ à un plongement fixe i le long d'une sous-variété M de E. Ce théorème généralise un résultat (non publié) de Jean Cerf relatif au cas où $E = F = R^n$ et $M =$ origine.

Soient E une variété différentiable connexe, à bord noté ∂E, de dimension m, et M une sous-variété fermée de dimension k de E, telle que $\partial M \subset \partial E$ et $M - \partial M \subset E - \partial E$. Soit F une variété à bord de dimension $n \geq m$, et i un plongement de E dans F tel que $\partial(i(M)) \subset \partial F$ et $i(M) - \partial(i(M)) \subset F - \partial F$. On supposera $E \subset F$ et $i =$ identité. Soient T et T' deux voisinages tubulaires fermés assez petits [2] respectivement de M dans E et de M dans F tels que $T = T' \cap E$; T et T' sont des fibrés qu'on peut munir du groupe orthogonal comme groupe de structure, d'où sur T et T' une notion d'homothétie de rapport $a \leq 1$. Pour $a \in [0, 1]$, on note T_a (resp. T'_a) l'image par une homothétie de rapport a de T (resp. T'), et l'on note $\mathcal{T}_a$ l'ensemble des plongements f de E dans F tels que f est tangent d'ordre infini à l'identité le long de T_a et f envoie $E - T_a$ dans $F - T'_a$.

On notera que $T_0 = M$, et que, pour $a > 0$, T_a a même dimension que E, de sorte que la condition 1° est remplie dès que f coïncide avec i sur T_a.

Théorème 1. — *Soit $\mathcal{T}_a$ l'espace défini ci-dessus, muni de la topologie C^∞* [3]. *Il existe une application continue $\gamma : \mathcal{T}_0 \times [0, 1] \to \mathcal{T}_0$ telle que :*

a. $\gamma \mid \mathcal{T}_0 \times \{0\} =$ *identité*, $\gamma(\mathcal{T}_0 \times \{a\}) \subset \mathcal{T}_a$ *et* $\gamma(\mathcal{T}_a \times [0, 1] \subset \mathcal{T}_a$;

b. l'application $f \to \gamma(f, a)$ est un homéomorphisme de $\mathcal{T}_0$ sur $\mathcal{T}_a$;

c. si τ' est un voisinage tubulaire ouvert de M dans F contenant T' et $\tau = \tau' \cap E$, on peut choisir γ de façon que, pour tout $a \in [0, 1]$, $\gamma(f, a)$ coïncide avec f sur $(E - \tau) \cap f^{-1}(F - \tau')$.

Corollaire. — *Soit M une sous-variété fermée de la variété à bord E telle que $\partial M \subset \partial E$ et $M - \partial M \subset E - \partial E$; soient T et T_a comme ci-dessus. Soit $\mathcal{D}_a$ le groupe, muni de la topologie C^∞, des C^∞-difféomorphismes de E qui sont tangents d'ordre infini à l'application identique en tout point de T_a.*

1° *Il existe une application continue $\gamma : \mathcal{D}_0 \times [0, 1] \to D_0$ telle que :*

a. $\gamma \mid (\mathcal{D}_0 \times \{0\}) =$ *identité*, $\gamma(\mathcal{D}_0 \times \{a\}) \subset \mathcal{D}_a$ *et* $\gamma(\mathcal{D}_a \times [0, 1]) \subset \mathcal{D}_a$;

b. l'application $f \to \gamma(f, a)$ est un homéomorphisme de $\mathcal{D}_0$ sur $\mathcal{D}_a$;

c. si τ est un voisinage tubulaire ouvert de M dans E qui contient T, on peut définir γ de façon que $\gamma(f, a)$ coïncide avec f sur $(E - \tau) \cup f^{-1}(E - \tau)$.

2° *Si M est compacte, l'énoncé reste vrai en mettant sur $\mathcal{D}_a$ la topologie $\mathcal{C}^\infty$* [4] *au lieu de la topologie C^∞.*

Remarque. — Dans le cas des plongements, contrairement à ce qui se passe pour les difféomorphismes, l'application γ qu'on définira n'est pas en général continue pour la topologie $\mathcal{C}^\infty$ sur $\mathfrak{T}_a$. On peut cependant affirmer qu'il en est ainsi lorsqu'on se borne à considérer l'espace des plongements *propres* de E dans F.

Définition de l'application γ du théorème. — Il existe un voisinage tubulaire ouvert τ' de M dans F, contenant T' et tel que $\tau = \tau' \cap E$ soit un voisinage tubulaire ouvert de M dans E. On peut supposer T' et τ' de rayons respectifs 1 et b, avec $b > 1$. Soit χ une fonction de classe C^∞ : $[0, 1] \to [0, 1]$, nulle sur un voisinage de 0, égale à 1 sur un voisinage de 1 et dont la dérivée première est partout ≥ 0. Pour $a \in [0, 1]$ et $r \in [a, b]$, on pose $\varphi(r, a) = (r - a) + a\chi[(r - a)/(b - a)]$.

Notons φ_a la fonction $r \to \varphi(r, a)$; φ_a permet de définir de façon naturelle un difféomorphisme Φ'_a de $F - T'_a$ sur $F - M$ induisant l'identité sur $F - \tau'$. On pose $\Phi_a = \Phi'_a | E$, puis $\gamma(f, a) = (\Phi'_a)^{-1} \circ f \circ \Phi_a$ sur $E - T_a$ et $\gamma(f, a) = f$ sur T_a.

Le fait que cette définition satisfait aux conditions du théorème 1 résulte du théorème 2 suivant, relatif à des *fonctions réelles* définies sur un espace euclidien.

THÉORÈME 2. — *Soit* H_a *l'espace (muni de la topologie* C^∞*) des fonctions* $R^m \to R$ *de classe* C^∞, *nulles ainsi que toutes leurs dérivées pour* $|y| \leq a$, *où* $(x, y) \in R^k \times R^{m-k} = R^m$. *Pour tout* $a \in [0, 1]$ *et tout* $f \in H_0$, *soit* $\mu(f, a)$ *l'application :* $R^m \to R$ *définie par*

$$\mu(f, a)(x, y) = \begin{cases} f\left(x, y\dfrac{|y| - a}{|y|}\right) & \text{pour } |y| > a; \\ 0 \quad \text{pour } |y| \leq a. \end{cases}$$

Alors :

a. μ *est une application continue :* $H_0 \times [0, 1] \to H_0$;

b. *pour tout* $a \in [0, 1]$, $f \to \mu(f, a)$ *est un homéomorphisme de* H_0 *sur* H_a.

Indications sur la démonstration du théorème 2. — Soit

$$T_a = \{(x, y) \in R^m ;\ |y| \leq a\},$$

et ρ_a le difféomorphisme de $R^m - T_a$ sur $R^m - R^k$ défini par $\rho_a(x, y) = (x, y(1 - (a/|y|)))$. On note, pour $t = (t_1, \ldots, t_m)$,

$$D^t = \left(\frac{\partial}{\partial x_1}\right)^{t_1} \cdots \left(\frac{\partial}{\partial x_k}\right)^{t_k} \left(\frac{\partial}{\partial y_1}\right)^{t_{k+1}} \cdots \left(\frac{\partial}{\partial y_{m-k}}\right)^{t_m} \quad \text{et} \quad |t| = \sum_j t_j ;$$

on peut alors écrire :

$$D^t(f \circ \rho_a) = \sum_{|\tau| \leq |t|} P^\tau(D^{\varpi_1}\rho_a, \ldots, D^{\varpi_{n_\tau}}\rho_a)(D^\tau f) \circ \rho_a,$$

où P_τ est un polynome, dont chaque terme est un produit de dérivées de ρ_a dont la somme des ordres est $|\tau|$.

On démontre sans difficulté, d'une part que $\mu(f, a)$ est une fonction de classe C^∞, donc un élément de H_0; et d'autre part, que μ est continue pour les points (f_0, a_0) tels que $a_0 \neq 0$. Le seul point délicat est la continuité de μ aux points $(f_0, 0)$. On utilise deux lemmes :

LEMME 1. — *Sur tout borné de* R^m, $|y|^{|\varpi|}|D^\varpi \rho_a|$ *est majoré par une constante indépendante de* a.

LEMME 2. — *Pour tout* $f \in H_0$ *et tout entier* i, $f(x, y)/|y|^i$, où $|y| > 0$, *est au plus égale à la borne supérieure de* $[(m-k)^i/i!]\,|D^\varpi f(x, y')|$, *pour* $|y'| \leqq |y|$ *et* $\varpi = (0, \ldots, 0; \varpi_{k+1}, \ldots, \varpi_m)$, *avec* $|\varpi| = i$.

On notera que cette borne supérieure tend vers zéro quand y tend vers zéro à cause de l'hypothèse sur les dérivées de f.

Ces lemmes entraînent que pour tout t et tout $f \in H_0$, la fonction $(a, x, y) \to D^t(f \circ \rho_a)(x, y)$ peut être continûment prolongée (par 0 pour $|y| = a$) au fermé $\{(a, x, y) ; |y| \geqq a\}$. Ceci entraîne en particulier que $\mu(f, a) \in H_a$. Mais on en déduit aussi la continuité de μ aux points $(f_0, 0)$. En effet, on peut écrire

$$|D^t(f \circ \rho_a) - D^t(f_0 \circ \rho_0)| \leqq |D^t(f_0 \circ \rho_a) - D^t(f_0 \circ \rho_0)| + |D^t(f \circ \rho_a) - D^t(f_0 \circ \rho_a)|.$$

La première expression du deuxième membre tend vers zéro avec a, uniformément sur tout borné car la fonction $(a, x, y) \to D^t(f \circ \rho_a)$ est prolongeable à un fermé. La deuxième expression du deuxième membre peut s'écrire

$$[D^t(f \circ \rho_a) - D^t(f_0 \circ \rho_a)](x, y) = \sum_{|\varpi| \leqq t} [(|y| - a)^{|\varpi|} P_\varpi(D^{\varpi_1}\rho^a, \ldots, D^{\varpi_n}\rho_a)(x, y)] \cdot \left[\frac{D^\varpi(f - f_0) \circ \rho_a(x, y)}{(|y| - a)^{|\varpi|}}\right]$$

et, par conséquent, d'après les lemmes 1 et 2, sa restriction à un compact K de R^m peut être majorée par une expression de la forme

$$A(t, K) \sup |D^\varpi(f - f_0)(x, y)|; \quad (x, y) \in K \quad \text{et} \quad |\varpi| = 2|t|,$$

d'où la continuité de μ au point $(f_0, 0)$.

Pour démontrer b on définit une application continue $\nu_a : H_a \to H_0$ inverse de μ_a. On utilise deux lemmes analogues aux lemmes 1 et 2, mais relatifs aux difféomorphismes ρ_a^{-1}.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) Boursier de la Fondation C. Gulbenkian.

(2) En fait il suffit de supposer que T est « E-intérieur » et que T' est « F-intérieur » Pour les définitions et l'existence, *voir* J. CERF, *Bull. Soc. math. Fr.*, 89, 1961, p. 322.

(3) La topologie C^∞ est celle de la convergence uniforme sur tout compact de l'application et de toutes ses dérivées.

(4) Définition dans *loc. cit.*, p. 269.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Un problème d'optimisation pour les systèmes aux différences.* Note (*) de M. **Aristide Halanay**, présentée par M. Paul Montel.

1. Considérons le système

$$x[n+1] = \mathrm{A}x[n] + \mathrm{M}u[n], \qquad x[0] = x_0;$$

x, u, vecteurs; A, M, matrices.

La fonction $u[n]$ sera admise si

$$\lim_{n\to\infty} u[n] = 0, \qquad \lim_{n\to\infty} x[n] = 0$$

et si

$$\mathrm{I}[u] = \sum_{n=0}^{\infty} \{ x^*[n]\,\mathrm{F}x[n] + u^*[n]\,\mathrm{H}u[n] \} > \infty;$$

F, H sont des matrices symétriques, $\mathrm{F} \geqq 0$, $\mathrm{H} > 0$.

On cherche à déterminer $u[n]$ telle que $\mathrm{I}[u]$ soit minimale.

2. Soit le système

$$x[n+1] = \mathrm{A}x[n] - \mathrm{MH}^{-1}\mathrm{M}^*y[n],$$
$$y[n-1] = \mathrm{F}x[n] + \mathrm{A}^*y[n].$$

L'équation caractéristique de ce système est

$$\text{dét}\begin{pmatrix} \mathrm{A} - \lambda \mathrm{E} & -\mathrm{MH}^{-1}\mathrm{M}^* \\ \mathrm{F} & \mathrm{A}^* - \frac{1}{\lambda}\mathrm{E} \end{pmatrix} = 0$$

et il est facile de vérifier que cette équation est réciproque.

Supposons qu'elle n'admette pas de solutions sur le cercle unité. Alors elle admet k racines à l'intérieur du cercle unité et k racines à l'extérieur. Soient $x_1, \ldots, x_k, y_1, \ldots, y_k$ les solutions correspondant aux racines situées à l'intérieur du cercle unité. Alors

$$x[n] = \sum_{j=1}^{k} \mathrm{C}_j x_j[n], \qquad y[n] = \sum_{j=1}^{k} \mathrm{C}_j y_j[n]$$

sera une solution du système avec les propriétés

$$\lim_{n\to\infty} x[n] = 0, \qquad \lim_{n\to\infty} y[n] = 0, \qquad \sum_{n=0}^{\infty} \{ x^*[n]\,x[n] + y^*[n]\,y[n] \} < \infty.$$

On peut déterminer d'une manière unique les constantes C_j par la condition $\sum_{j=1}^{k} \mathrm{C}_j\, x_j[0] = x_0$, puisque les solutions $x_j[n]$ sont indépendantes. Si $y[n]$ est ainsi déterminée, soit $u[n] = -\mathrm{H}^{-1}\,\mathrm{M}^*\,y[n]$.

3. Nous allons prouver que $u[n]$ est la fonction cherchée qui donne le minimum de $I[u]$. Soit $v[n]$ une autre fonction admise

$$\eta[n] = v[n] - u[n], \quad \xi[n],$$

la variation correspondante de $x[n]$.

Alors

$$\xi[0] = 0, \qquad \xi[n+1] = A\xi[n] + M\eta[n],$$

$$I[v] - I[u] = \sum_{n=0}^{\infty} \{\xi^*[n]F\xi[n] + \eta^*[n]H\eta[n]\} + 2\sum_{n=0}^{\infty} \{\xi^*[n]Fx[n] + \eta^*[n]Hu[n]\}.$$

Mais

$$\sum_{n=0}^{\infty} \{\xi^*[n]Fx[n] + \eta^*[n]Hu[n]\} = \sum_{n=0}^{\infty} \{\xi^*[n]Fx[n] - \eta^*[n]M^*y[n]\}$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \{\xi^*[n]Fx[n] + (\xi^*[n]A^* - \xi^*[n+1])y[n]\}$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \xi^*[n]\{Fx[n] + A^*y[n]\} - \sum_{n=0}^{\infty} \xi^*[n+1]y[n]$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \xi^*[n]\{Fx[n] + A^*y[n] - y[n-1]\} = 0.$$

Donc

$$I[v] - I[u] = \sum_{n=0}^{\infty} \{\xi^*[n]F\xi[n] + \eta^*[n]H\eta[n]\} \geq 0$$

et la fonction $u[n]$ donne le minimum de $I[u]$.

Il est facile de voir que si $v[n]$ donne le minimum, on a $v[n] = u[n]$.

Si l'on tient compte de la manière dont on a déterminé la fonction $y[n]$, il s'ensuit qu'il existe une matrice C telle que $y[n] = C\,x[n]$, donc $u[n] = -H^{-1}M^*C\,x[n]$.

On obtient ainsi ce qu'on appelle la synthèse.

Remarquons que le problème d'optimisation que nous étudions ici est l'analogue discret du problème traité par A. M. Letov [1].

(*) Séance du 26 mars 1962.

[1] A. M. Letov, *Avtomatika i telemechanika*, 21, n° 4, 1960, p. 436.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur un théorème de Kahane et Salem concernant les ensembles parfaits symétriques.* Note (*) de M. **Yitzhak Katznelson**, présentée par M. Jean Leray.

1. Soit E un ensemble fermé sur l'axe réel. Désignons par A (E) l'algèbre des fonctions qui sont des restrictions à E de transformées de Fourier de fonctions sommables. A (E) peut être considérée comme une algèbre-quotient de A (R) (transformées de Fourier des fonctions sommables) modulo l'idéal de toutes les fonctions qui s'annulent sur E, et comme telle, A (E) est une algèbre de Banach. On dit que l'ensemble E est « de Helson » si A (E) coïncide avec l'algèbre C (E) de toutes les fonctions continues sur E.

Dans leur Note [1] MM. Kahane et Salem ont démontré qu'aucun ensemble parfait symétrique n'est un ensemble de Helson. Nous allons préciser ce dernier résultat en montrant que si E est un parfait symétrique, seules les fonctions analytiques opèrent dans A (E). Dans la terminologie de [2] notre résultat s'énonce :

Théorème 1. — *Tout ensemble parfait symétrique est un ensemble d'analyticité.*

La démonstration est très semblable à celle du théorème II.5 dans [2]; le seul point de différence est la partie correspondant au lemme II.9 [2] et nous nous bornons à démontrer :

Théorème 1'. — *Soit* E *un parfait symétrique; nous posons* $N(R) = \mathrm{Sup}\, \| e^{if} \|$ (*pour* f *réelle et* $\|f\| \leqq R$), *les normes étant prises dans* A(E); *alors il existe un nombre* $a > 0$ *tel que* $N(R) \geqq e^{aR}$.

Démonstration. — Sans restreindre la généralité on peut supposer que E est donné par $E = \{ x;\ x = \sum \varepsilon_j r_j,\ \varepsilon_j = 0, 1 \}$ les r_j étant des nombres réels positifs, et, quitte à remplacer E par un sous-ensemble, l'on peut supposer que $\{ r_j \}$ décroît très vite vers zéro.

Considérons d'abord un ensemble de quatre points obtenu en fixant tous les ε_j sauf deux, l'ensemble $E' = \{ 0, \theta, \varphi, \theta + \varphi \}$.

La fonction $f(x)$ définie sur E' par

$$f(0) = f(\theta) = f(\varphi) = -f(\theta + \varphi) = 1$$

a sa norme dans A (E) comprise entre $\sqrt{2}$ et $2\sqrt{2}$, et satisfait à la relation $e^{i(\pi/2)f} = if$, d'où $\| e^{i(\pi/2)f} \|_{A(E')} \geqq \sqrt{2}$ et, par conséquent, pour $\alpha \to 0$:

$$(1) \qquad \| e^{i\alpha f} \|_{A(E')} \geqq e^{\left(\frac{\log 2}{\pi} - \varepsilon \right) \alpha} > e^{\frac{\log 2}{2\pi} \alpha}.$$

Désignons par $D_n(x)$ le noyau de Fejer, $D_n(x) = \sum_{-n}^{n} [1 - (j/|n|)]\, e^{ijx}$.

$D_n(x)$ est une fonction positive dont l'intégrale sur une période (2π) est égale à 2π, sa valeur moyenne est égale donc à 1.

Posons $D_n^* = D_n + (1/n)\, e^{ix}$. Si $\{r_j\}$ tend vers zéro suffisamment vite $\left|\prod_1^N D_{n^2}^*(r_n x)\right|$ a sa valeur moyenne sur tout intervalle suffisamment grand ($\geqslant 1/r_N$) inférieure à $\prod_1^{N+1}(1 + 1/n^2)$ [les $D_{n^2}^*(r_n x)$ étant presque indépendants].

Le produit $\prod_1^N D_{n^2}^*(r_n x)$ est la transformée de Fourier d'une mesure μ_N combinaison linéaire de mesures de Dirac, telle que la masse de chaque point de $E_N = \left\{x;\ x = \sum_{j=1}^N \varepsilon_j r_j,\ \varepsilon_j = 0,\ 1\right\}$ est égale à 1. Pour toute fonction $f \in A(R)$, on a pour $\varepsilon \to 0$:

(2) $$\left\|f\left(\frac{x}{\varepsilon}\right) \star \mu_N\right\| < \prod_1^{\infty}\left(1 + \frac{1}{n^2}\right)\|f\| = K\|f\|.$$

Soit maintenant $\delta(x)$ la fonction égale à 1 pour $|x| \leqq 1/3$, à 0 pour $|x| \geqq 1$ et linéaire pour $1/3 \leqq |x| \leqq 1$; $\|\delta(x)\| < 2$. Soit V_j la mesure portée par $E^j = \{0,\ r_{2j},\ r_{2j-1},\ r_{2j} + r_{2j-1}\}$ qui attribue la masse 1 aux points 0, r_{2j}, r_{2j-1} et la masse -1 à $r_{2j} + r_{2j-1}$. Posons $\delta_j(x) = \delta(x/\varepsilon_j) \star V_j$, ε_j étant suffisamment petit, de façon que $\|\delta(x/\varepsilon_j) \star \mu_{2j-2}\| < 2K$, et alors $\|\delta_j(x) \star \mu_{2j-2}\| < 4\sqrt{2}K = K_1$. Quitte toujours à prendre une sous-suite des r_j, on suppose $\sum_{n=2j+1}^{\infty} r_n \leqq \varepsilon_j/3$.

Pour $R > 0$ et N entier positif donnés, N suffisamment grand, il existe une mesure g_j portée par E^j dont la norme comme fonctionnelle sur $A(R)$ est égale à 1 et telle que [d'après (1), $\alpha = R/NK_1$]

$$\int e^{i\frac{R}{NK_1}\delta_j x}\, dg_j \geqq e^{\frac{\log 2}{2K_1\pi}\frac{R}{N}}$$

on a

$$\|g_1 \star g_2 \star \ldots \star g_N\| \leqq 1 \qquad \text{et} \qquad \left\|\frac{R}{NK_1}\sum_1^N \delta_j(x) \star \mu_{2j-2}\right\| < R.$$

On montre facilement par récurrence que

$$\int \exp\left(\frac{iR}{NK_1}\sum_1^N \delta_j \star \mu_{2j-2}\right) d(g_1 \star g_2 \star \ldots \star g_N) = \prod_1^N \int e^{i\frac{R}{NK_1}\delta_j x_j}\, dg_j \geqq e^{\frac{\log 2}{2K_1\pi}R}$$

et le théorème est démontré.

(1) J.-P. KAHANE et R. SALEM, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1706.
(2) Y. KATZNELSON, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, 76, 1959, p. 83-123.

ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Procédés de construction d'ensembles capacitables et $\mathcal{K}$-analytiques.* Note (*) de M. **Gabriel Mokobodzki**, transmise par M. Arnaud Denjoy.

On étudie des fonctions multivoques qui transforment des ensembles capacitables en ensembles capacitables (pour toute capacité de Choquet). On montre que certains procédés de construction d'ensembles se ramènent à la considération de telles applications multivoques.

Définitions. — 1° Soient E et F deux espaces topologiques séparés, φ une application multivoque de E dans F, semi-continue supérieurement (en abrégé s. c. s.) au sens suivant :

a. pour tout $x \in E$, $\varphi(x)$ est un compact de F;

b. pour tout $x \in E$ et tout voisinage W de $\varphi(x)$ dans F, il existe un voisinage V de x dans E tel que $(x' \in V) \Rightarrow (\varphi(x') \subset W)$.

2° Pour tout $A \subset E$ on pose $\varphi(A) = \bigcup_{x \in A} \varphi(x)$.

Rappelons quelques propriétés élémentaires des fonctions s. c. s. :

1° pour tout compact $K \subset E$, $\varphi(K) = \bigcup_{x \in K} \varphi(x)$ est un compact de F;

2° pour toute famille $(K_\iota)_{\iota \in I}$, filtrante décroissante de compacts de E, on a

$$\varphi\Big(\bigcap_{\iota \in I} K_\iota\Big) = \bigcap_{\iota \in I} \varphi(K_\iota);$$

3° la composée de deux applications s. c. s. est encore une application s. c. s.

4° Soit C une capacité (de Choquet) sur F. On définit C' sur $\mathfrak{P}(E)$ par $C'(A) = C(\varphi(A))$ pour tout $A \subset E$. C' est alors une capacité sur E et pour que $\varphi(A)$ soit C-capacitable, il suffit que A soit C'-capacitable. Par suite les ensembles capacitables pour toute capacité, forment une classe stable par image multivoque s. c. s.

Systèmes matriciels, systèmes déterminants.

Définition. — 1° Un ensemble ordonné S sera dit un *système matriciel* si toute sous-famille finie majorée d'éléments de S admet une borne supérieure.

2° Les sous-ensembles filtrants croissants de S forment une famille inductive, il en existe donc qui soient maximaux. Un sous-ensemble filtrant croissant maximal $\sigma \subset S$ sera dit une *pointe* de S, on notera Σ l'ensemble des pointes de S.

3° Soit alors E un espace topologique, on appellera *système déterminant* sur S à valeurs dans E, une application décroissante Δ de S dans l'ensemble des parties compactes de E (ordonné par inclusion). On prolonge Δ à Σ

en posant, pour tout $\sigma \in \Sigma$,

$$\Delta(\sigma) = \bigcap_{s \in \sigma} \Delta(s).$$

On appelle *noyau* du système déterminant Δ l'ensemble

$$\Delta(\Sigma) = \bigcup_{\sigma \in \Sigma} \Delta(\sigma) = \bigcup_{\sigma \in \Sigma} \left(\bigcap_{s \in \sigma} \Delta(s) \right)$$

On va étudier les propriétés de ces noyaux.

PROPOSITION 1. — *Soit* (S, Δ) *un système déterminant sur* E *et soit* φ *une application s. c. s. de* E *dans* F. *On pose pour tout* $s \in S$, $\Delta'(s) = \varphi[\Delta(s)]$. *Alors* Δ' *est un système déterminant sur* F *et l'on a*

$$\Delta'(\Sigma) = \varphi[\Delta(\Sigma)].$$

Définition. — Soit $\mathcal{A}$ la famille des sous-ensembles non vides A de S tel que $((s_1, s_2) \in A) \Rightarrow$ (sup (s_1, s_2) existe et sup $(s_1, s_2) \in A$). On prolonge Δ à $\mathcal{A}$ en posant

$$\Delta(A) = \bigcap_{s \in A} \Delta(s).$$

L'ensemble $\mathcal{A}$ se plonge canoniquement dans l'espace compact $\{\{0\}, \{1\}\}^S$ et on le munira désormais de la topologie déduite de ce plongement.

PROPOSITION 2. — 1° $\mathcal{A} \cup \{\emptyset\}$ *s'identifie par le plongement précédent à un compact de* $\{\{0\}, \{1\}\}^S$.

2° *L'application multivoque de* $\mathcal{A}$ *dans* E *est s. c. s.*

On va chercher des conditions pour que Σ soit capacitables dans $\mathcal{A}$.

PROPOSITION 3. — *Lorsque* S *est dénombrable,* Σ *est un* G_δ *de* $\mathcal{A}$ *et par suite un* $K_{\sigma\delta}$ *de* $\mathcal{A}$.

Cela résulte du lemme :

LEMME. — *a. Pour tout* $s \in S$ *l'ensemble* T_s *de* $\mathcal{A}$ *défini par*

$$(A \in T_s) \Rightarrow [\forall t \in A, \text{sup}(s, t) \textit{ existe}]$$

est fermé dans $\mathcal{A}$.

b. L'ensemble C_s *de* $\mathcal{A}$ *défini par* $(A \in C_s) \Rightarrow (s \notin A)$ *est fermé dans* $\mathcal{A}$. *Par suite,* $\mathcal{A}_s = T_s \cap C_s$ *est fermé pour tout* s *et l'on a*

$$\Sigma = \complement\left(\bigcup_{s \in S} \mathcal{A}_s \right).$$

Définitions. — Soit $\mathbf{S}$ l'ensemble des suites finies ordonnées d'éléments de $\mathbf{N}$. Si $s, s' \in \mathbf{S}$, on dira que $s \prec s'$ si s est une section commençante de s'. L'ensemble $\mathbf{S}$ ainsi ordonné est un système matriciel, et les pointes de $\mathbf{S}$ sont identifiables à des suites infinies d'éléments de $\mathbf{N}$. On écrira encore $(s \in \mathbf{S}, \sigma \in \mathbf{\Sigma})$ $(s \prec \sigma)$ au lieu de $(s \in \sigma)$.

PROPOSITION 4. — *Soit* E *un espace topologique séparé et* A *un* $K_{\sigma\delta}$ *de* E. *Alors* A *peut être obtenu comme noyau d'un système déterminant défini sur* **S** *à valeurs dans* E.

Démonstration. — Soit

$$A = \bigcap_{n \in \mathbf{N}} A_n \quad \text{et} \quad A_n = \bigcup_{m \in \mathbf{N}} K_{n,m}.$$

On peut toujours supposer, si $A \neq \emptyset$ que $\bigcap_{n,m \in \mathbf{N}} K_{n,m} \neq \emptyset$. On a

$$(x \in A) \iff \left(\text{il existe une suite } m_n \text{ telle que } x \in \bigcap_n K_{n,m_n}\right).$$

On définit alors Δ sur **S** de la manière suivante : si $s = (n_1, n_2, \ldots, n_p)$:

$$\Delta(t) = \bigcap_{q=1}^{q=p} K_{q,n_q}.$$

Il est clair qu'on a alors $A = \Delta(\Sigma)$.

COROLLAIRE 1. — *Si* S *est un système matriciel dénombrable, il existe un système déterminant* Δ_0 *défini sur* **S** *à valeurs dans* $\mathcal{C}$ *tel que* Σ *soit le noyau de* Δ_0.

COROLLAIRE 2. — *Si* S *est un système matriciel dénombrable, tout noyau d'un système déterminant défini sur* S, *peut être obtenu comme noyau d'un système déterminant défini sur* **S** (utiliser les propositions 1, 2, 3, 4).

Les noyaux de systèmes déterminants définis sur **S** sont encore appelés $\mathcal{K}$-sousliniens.

COROLLAIRE 3. — *Le noyau d'un système déterminant défini sur un système dénombrable est capacitable pour toute capacité.*

(*) Séance du 5 mars 1962.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur le tenseur de déformation.* Note (*) de M. **Gheorghe Gheorghiev**, présentée par M. René Garnier.

On établit des relations entre les invariants algébriques (euclidiens) du tenseur de déformation et ceux du mouvement du fluide. On étudie le mouvement pour lequel le tenseur de déformation est nul.

1. Soient $I_k (k = 1, 2, 3)$ les arêtes d'un repère orthogonal attaché à tout point, M, du milieu continu et dM un déplacement élémentaire du point M et dt la variation infinitésimale du temps; nous aurons

$$dM = \omega^k I_k, \qquad dI_k = \omega \times I_k, \qquad \text{où} \quad \bar{\omega} = p I_1 + q I_2 + r I_3,$$

avec

$$p = p_i \omega^i + p_t\, dt, \qquad \ldots.$$

Posons $p = p_k I_k$, etc.; en utilisant les équations de structure de l'espace euclidien, on obtient les conditions de compatibilité pour les fonctions p_k, p_t, etc. :

$$(1) \qquad \operatorname{rot} p + \bar{q} \times \bar{r} = 0, \qquad \ldots \qquad \dot{p} + q_t \bar{r} - r_t \bar{q} = \operatorname{grad} p_t, \qquad \ldots$$

D'autre part, pour le champ des vitesses d'un mouvement du fluide, $\bar{v} = v^j I_j$, on a

$$d\bar{v} = I_1 (dv^1 - v^2 r + v^3 q) + \ldots,$$

donc

$$(\bar{v}, \nabla)\bar{v} = I_1 [v^1 (v^1_1 - v^2 r_1 + v^3 q_1) + v^2 (v^1_2 - v^2 r_2 + v^3 q_2) + v^3 (v^1_3 - v^2 r_3 + v^3 q_3)] + \ldots,$$

d'où l'on déduit immédiatement les composantes du tenseur de déformation, $\dot{S}$, par rapport au repère mobile I_k.

Particulièrement, si l'on choisit, pour le repère mobile, $\bar{v} = v I_3$, on aura $\operatorname{grad} v = v_k I_k$, $\operatorname{div} \bar{v} = v_3 + v(q_1 - p_2)$,

$$\operatorname{rot} \bar{v} = (v p_3 + v_2) I_1 + (v q_3 - v_1) I_2 - v (p_1 + q_2) I_3,$$

$$(2) \qquad \dot{S} = \begin{pmatrix} v q_1 & \frac{1}{2} v (q_2 - p_1) & \frac{1}{2} (v_1 + v q_3) \\ \frac{1}{2} v (q_2 - p_1) & - v p_2 & \frac{1}{2} (v_2 - v p_3) \\ \frac{1}{2} (v_1 + v q_3) & \frac{1}{2} (v_2 - v p_3) & v_3 \end{pmatrix}.$$

Ses invariants algébriques sont les coefficients de l'équation $|\dot{S} - \sigma E| = 0$, où E est la matrice unitaire, c'est-à-dire de l'équation,

$$-\sigma^3 + I \sigma^2 + J \sigma + K = 0.$$

En effectuant les calculs, on trouve.

$$I = \operatorname{div} \bar{v}, \qquad J = \frac{1}{4} (\operatorname{rot} \bar{v})^2 + J^* . \operatorname{grad} \frac{1}{2} v^2 - v (\bar{v}, \bar{p}, \bar{q}),$$

$$K = \frac{v}{4} (\operatorname{rot} \bar{v} \times \bar{v}) (\bar{p} \times \bar{q}) + v \left(\operatorname{grad} \frac{1}{2} v^2, \bar{p}, \bar{q} \right) - \frac{1}{4v} (\operatorname{rot} \bar{v} . \bar{v}) (\operatorname{rot} \bar{v} . \operatorname{grad} v) + \chi_{p(m,m')},$$

où l'on a posé $J^\star = \partial I_3/\partial\omega_3 - \operatorname{div} I_3 . I_3$, et $\varkappa_{p(m,m')}$ est la courbure de parallélisme ([3]) de la direction $m' = (\nu q_3 - \nu_1)$ ou : $(\nu p_3 + \nu_2)$, (projection du tourbillon sur le plan tangent $I_1 I_2$ de la variété non holonome orthogonale au champ des vitesses), par rapport à la direction $m = -\nu_1$ ou : ν_2, du même plan (perpendiculaire à la projection sur le même plan tangent, du vecteur grad ν).

2. *Exemple.* — Dans le cas du mouvement Gromeka-Beltrami d'un fluide incompressible, on a rot $\bar{\nu} = -i_1 \bar{\nu}$, $\operatorname{grad}\nu = \nu \mathbf{J}^\star$ et l'équation en σ est

$$-\left(\frac{\sigma}{\nu}\right)^3 + \left(\frac{1}{4} i_1^2 + i_2^2 - i_3 + i_4\right)\frac{\sigma}{\nu} - \frac{1}{4} i_1^2 i_2 + i_2 i_3 + i_6 = 0,$$

où i_k sont les invariants de Buchguence ([1]) du champ de vecteurs unitaires I_3, et notamment

$$i_1 = p_1 + q_2, \qquad i_2 = p_2 - q_1, \qquad i_3 = p_1 q_2 - p_2 q_1, \qquad i_4 = p_3^2 + q_3^2,$$
$$i_6 = p_2 q_3^2 - q_1 p_3^3 + (p_1 - q_2) p_3 q_3.$$

Dans le cas du mouvement d'un fluide incompressible dépourvu de tourbillons, on a $i_1 = 0$.

3. Dans le cas des mouvements *quasi solides*, pour lesquels le tenseur de déformation est nul, on peut se poser la question de trouver des caractérisations géométriques et cinématiques.

De (2), il s'ensuit que, dans ce cas, on aura

$$(3) \qquad p_2 = q_1 = p_1 - q_2 = 0, \qquad \nu_1 + \nu q_3 = \nu_2 - \nu p_3 = \nu_3 = 0.$$

Si le plan $(I_3 I_1)$ est osculateur aux lignes de courant, alors $p_3 = 0$, donc $\nu_2 = 0$.

La partie géométrique des relations (3) montre qu'à chaque instant le champ de vitesses est orthogonal à une variété ayant les asymptotiques indéterminées ([2]) donc au plan non holonome; la partie cinématique se réduit à $\operatorname{grad}\log\nu = -q_3 I_1$, rot $\bar{\nu} = 2\nu(q_3 I_2 - q_2 I_3)$ et nous montre que grad $\log\nu$ coïncide (abstraction faite du signe) avec le vecteur de courbure des lignes de courant et que le tourbillon se trouve dans leurs plans rectifiants (ces plans enveloppent ∞^1 surfaces).

En calculant div $\bar{\nu}$ et rot rot $\bar{\nu}$, en ayant égard à (1) et (3), on trouve

$$\operatorname{div}\bar{\nu} = 0, \qquad \operatorname{rot}\operatorname{rot}\bar{\nu} = 0.$$

Donc, dans le cas du mouvement quasi solide, la divergence et le second tourbillon de la vitesse sont identiquement nuls, et par conséquent :

Si un fluide a un mouvement quasi solide, il doit être incompressible et parfait. On a dans ce cas, évidemment $I = J = K = 0$.

(*) Séance du 26 mars 1962.

([1]) S. BUCHGUENCE, *Izv. Akad. Nauk U.R.S.S.*, s. Math., 10, 1946, p. 73-96.

([2]) R. GARNIER, *Bull. Soc. math. Fr.*, 48, 1920, p. 106-108.

([3]) GH. GHEORGHIEV, *An. şt. Univ. Iaşi.*, 3, 1957, p. 125-132.

(*Université de Jassy, Roumanie.*)

MÉCANIQUE NON LINÉAIRE. — *Sur l'étude, par la méthode des perturbations, des vibrations forcées non linéaires à un degré de liberté.* Note (*) de M. **Claude Mathurin**, présentée par M. Henri Villat.

La solution périodique construite, somme d'une série entière du paramètre de perturbation, possède une majorante simple, solution de l'équation numérique associée, qui permet d'obtenir une majoration uniforme commode du reste. Exemples et applications numériques.

1. *Hypothèses et notations.* — 1° Les équations (réduites) étudiées sont des deux types :

(1) $$\frac{d^2x}{dt^2}+f\frac{dx}{dt}+\alpha x-\lambda h(x,t)=g(t);$$

(2) $$\frac{d^2x}{dt}+f\frac{dx}{dt}+\alpha x-\lambda\frac{d}{dt}l(x)=g(t).$$

f, α, λ sont des constantes réelles données;

g désigne une fonction de la variable réelle t, de période 2π, admettant $\forall t$ une dérivée deuxième continue, telle que $\sup|g|=1$;

$$h(x,t)=\sum_{q=0}^{\infty}a_q(t)\,x^q;\qquad l(x)=\sum_{q=0}^{\infty}a_q x^q,$$

fonctions données, telles que $H(x)=\sum_{q=0}^{\infty}\sup|a_q|x^q$ est une fonction entière (a_q de période 2π, $\exists\, a''_q$ continue $\forall\, t$).

2° On cherche des solutions de période 2π, de la forme

$$x(t,\lambda)=\sum_{n=0}^{\infty}\varphi_n(t)\,\lambda^n \quad (1)$$

telles que φ_n ait pour période 2π, $\exists\,\varphi''_n$ continue,

$$\sum_{n=0}^{\infty}C_n^p\lambda^n<\infty,\qquad \text{où}\quad C_n^p=\sup_t|\varphi_n^{(p)}|\qquad (p=0,1,2).$$

3° Soient : (*a*) $k=\inf\left|\sqrt{(1-\alpha)^2+f^2},\ |\alpha|\right|>0$ $\Big[$cas particulier, pour l'équation (1), si $\int_0^{2\pi}g\,dt=0$, $k=\inf\limits_{n\in N}\sqrt{(n^2-\alpha)+f^2n^2}\Big]$.

(*b*) E l'application linéaire telle que $Eu=d^2u/dt^2+f(du/dt)+\alpha u=g$ (u, g de période 2π, $\exists\, d^4u/dt^4$, $\exists\, d^2q/dt^2$ continues, E application bijective).

Propriété :

$$\sup|E^{-1}g|\leq\frac{1}{k}\sup|g|;\qquad \sup\left|E^{-1}\frac{dq}{dt}\right|\leq\frac{1}{k}\sup|g|.$$

4° Sous réserve de la convergence de $\sum C_n\lambda^n$, la résolution de (1) et (2) se ramène à la détermination par récurrence des φ_n par résolution d'équations linéaires.

2. *Résultats fondamentaux.* — Aux équations différentielles (1) et (2) associons la même équation numérique d'inconnue z :

$$kz - 1 - \lambda H(z) = 0, \tag{3}$$

et l'équation dérivée

$$\frac{d}{dz}[kz - 1 - \lambda H(z)] = 0, \tag{4}$$

Soit $r = \inf|\lambda_j|$, les λ_j étant les valeurs de λ pour lesquelles (3) et (4) sont compatibles. Pour $|\lambda| \leq r$, (3) admet la solution

$$z(\lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \lambda^n \qquad \left(a_n \geq 0,\ \forall n;\ a_0 = \frac{1}{k}\right).$$

1° a_n est un majorant C_n [*cf.* (1), (2)].

Les φ_n calculés définissent bien une solution de (1) ou (2), de période 2π.

2° Majoration du reste :

$$R_n(\lambda) = \sup_{t\in R}\left| x - \sum_{p=0}^{n} \lambda^p \varphi_p(t)\right| \leq a_{n+1}\lambda^{n+1}|z(r)|.$$

3° Coefficients de Fourier de $x(t)$:

$$\varphi_n(t) = \sum_{n=0}^{\infty}(a_n^p \cos pt + b_n^p \sin pt)$$

$$\Rightarrow \quad x(t, \lambda) = \sum_{p=0}^{\infty}\left[\cos pt\left(\sum_{n=0}^{\infty} a_n^p \lambda^n\right) + \sin pt\left(\sum_{n=0}^{\infty} b_p^n \lambda^n\right)\right],$$

où

$$\left|\sum_{q=n+1}^{\infty} a_q^p \lambda^q\right|, \qquad \left|\sum_{q=n+1}^{\infty} b_q^p \lambda^q\right| \leq R_n(\lambda).$$

3. *Exemples.* — 1°

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \alpha x + \lambda x^3 = -\cos t,$$

$$k = \inf|2p+1)^2 - \alpha| \qquad (p \in N).$$

Équation associée :

$$kz = \lambda z^3 + 1,$$

$$|\lambda| \leq \frac{4}{27}k^3; \qquad |R_n| \leq \frac{b_{n+1}|\lambda^{n+1}|}{k^{3n+2}} \qquad \left(b_0 = b_1 = \frac{3}{2};\ b_2 = \frac{9}{2},\ b_3 = 18\right).$$

Applications numériques :

$\alpha = \frac{1}{2}$; $\quad |\lambda| \leq 10^{-2}$; $\quad x = (2 + 12\lambda + 216\lambda^2)\cos t + \varepsilon$; $\quad |\varepsilon| < 4.10^{-2}$;

$\alpha = 101$; $\quad |\lambda| \leq 100$; $\quad x = -\frac{\cos t}{100} + \varepsilon$; $\quad |\varepsilon| < 10^{-6}$.

2°

$$\frac{d^2x}{dt^2} - f\frac{dx}{dt} + \alpha x - \lambda\frac{d}{dt}(x^3) = \sin t \qquad \text{(équation de Van der Pol)} \ (^2).$$

$$0 < \alpha < 1; \qquad k = \sqrt{(1-\alpha)^2 + f^2}.$$

Équation associée :

$$kz = \lambda z^3 + 1; \qquad \lambda \leqq \frac{4}{27}k^3.$$

Application numérique :

$$f \geqq 10; \qquad \lambda \leqq 8 \Rightarrow k \geqq 10; \qquad |\varepsilon| < 10^{-3};$$

$$x = \frac{\sin(t-\psi)}{k} - \frac{3\lambda}{4k^3}\cos(t-2\psi) - \cos(3t-\psi_1)] + \varepsilon;$$

$$\sin\psi = \frac{k}{f}; \qquad \left(\frac{\pi}{2} < \psi < \pi\right); \qquad \sin\psi_1 = \frac{-3f\cos 3\psi}{\sqrt{(9-\alpha)^2 + 9f^2}}; \qquad \cos\psi_1 = \frac{-(9-\alpha)\cos 3\psi}{\sqrt{(9-\alpha)^2 + 9f^2}}.$$

3°

$$\frac{d^2x}{dt^2} - \alpha x + \lambda x^3 = -\cos t; \qquad \lambda > 0, \qquad \alpha > 0.$$

Étude des oscillations de période 2π autour de la position $x = \sqrt{\alpha/\lambda}$ (ou $x = -\sqrt{\alpha/\lambda}$)

$$x = \sqrt{\frac{\alpha}{\lambda}} + \frac{\cos t}{1+2\alpha} - \sqrt{\lambda}\,\frac{3\sqrt{\alpha}}{2(1+2\alpha)^2}\left[\frac{1}{2\alpha} + \frac{\cos t}{1+2\alpha}\right] + \varepsilon;$$

$$\sqrt{\lambda} < 0{,}3\,\alpha^{\frac{3}{2}}, \qquad |\varepsilon| < \frac{20\lambda}{\alpha}.$$

Application numérique :

$$\lambda \leqq 1; \qquad \alpha = 10; \qquad \varepsilon < 2.10^{-2}; \qquad x = \sqrt{\frac{10}{\lambda}} + \frac{\cos t}{21} + \varepsilon.$$

(*) Séance du 12 mars 1962.

([1]) Friedrichs et Stoker, *Quart. appl. Math.*, 1, 1943.

([2]) Van der Pol, *Forced oscillations in a system with non linear resistance*, 1927.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la stabilité des écoulements dans les tuyauteries parcourues par une émulsion de liquide et de gaz.* Note (*) de M. **Raymond Marchal**, présentée par M. Francis Perrin.

On propose une explication des phénomènes d'instabilité rencontrés dans les piles atomiques à eau bouillante en comparant la vitesse d'écoulement du fluide émulsionné et la vitesse de propagation des petits ébranlements dans ce fluide. Ce quotient, homologue du nombre de Mach en Aérodynamique, ne saurait dépasser l'unité dans des tuyaux cylindriques. Le passage d'un type d'écoulement (ébullition généralisée) à un autre (écoulement par bouchons) semble aussi gouverné par ce phénomène.

1. Il est connu que les piles à eau bouillante sont susceptibles de présenter des instabilités d'écoulement qu'on a pu reproduire au laboratoire. Le fluide en circulation possède une masse spécifique élevée en raison de la présence du liquide et une compressibilité appréciable en raison de celle de la vapeur; la vitesse de propagation des petits ébranlements dans ce milieu peut donc être relativement faible et sa comparaison avec la vitesse de circulation fournit un nombre de Mach généralisé qui ne saurait, sans artifices spéciaux, dépasser l'unité.

2. Dans le cas où le liquide et le gaz sont sans réaction l'un sur l'autre (expériences de laboratoire où l'on émulsionne l'eau avec de l'air), en appelant x le titre en masse de la phase gazeuse, ρ, ρ' les masses spécifiques du liquide et de la vapeur, p la pression, la masse spécifique ρ_m du mélange est donnée, dans l'hypothèse de l'écoulement par tranches, par

$$\frac{1}{\rho_m} = \frac{x}{\rho'} + \frac{1-x}{\rho}, \tag{1}$$

d'où

$$\frac{d\rho_m}{dp} = x\left(\frac{\rho_m}{\rho'}\right)^2 \frac{d\rho'}{dp}. \tag{2}$$

La vitesse $a = \sqrt{dp/d\rho_m}$ de propagation des petits ébranlements dans l'émulsion est reliée à la vitesse $a' = \sqrt{dp/d\rho'}$ de propagation des petits ébranlements dans la phase gazeuse seule par la relation

$$a = a'\left[x + \frac{\rho'}{\rho}(1-x)\right]\sqrt{\frac{1}{x}} = fa'. \tag{3}$$

Le calcul du facteur correctif $f = a/a'$, opéré en fonction x pour diverses valeurs de ρ'/ρ est graphiquement traduit sur la figure 1. On voit que pour de l'air injecté dans l'eau à la pression atmosphérique ($\rho'/\rho = 1/800$) le minimum de f est de l'ordre de 0,07.

3. La vitesse a' à choisir semble devoir être, lorsque les bulles sont suffisamment petites, de l'ordre de la vitesse du son isotherme $a' = \sqrt{RT}$,

le contact intime de l'eau et de l'air assurant l'isothermie. On trouverait ainsi une vitesse critique minimale de l'ordre de 20 m/s correspondant à une égalité des volumes occupés par l'eau et par l'air.

4. Si les bulles sont suffisamment petites, la tension capillaire du liquide joue un rôle en augmentant de $2A/r$ la pression à l'intérieur des bulles (A, tension superficielle; r, rayon de la bulle), d'où, en supposant que toutes les bulles ont le même rayon r :

$$(4) \qquad \frac{d\rho'}{dp} = \frac{d\rho'}{d\left(p + \frac{2A}{r}\right)}\left(1 - \frac{2A}{r^2}\frac{dr}{dp}\right), \qquad \text{d'où} \qquad a'' = a'\left(1 - \frac{2A}{r^2}\frac{dr}{dp}\right)^{-\frac{1}{2}}.$$

La conservation de la matière dans la bulle donne $d\rho'/\rho' = - 3\,(dr/r)$, d'où puisque $p + (2A/r) = \rho'\,RT$:

$$\frac{dp}{dr} - \frac{2A}{r^2} = -\frac{3}{r}\left(p + \frac{2A}{r}\right).$$

En portant dr/dp dans (4) :

$$(5) \qquad a'' = a'\left(1 + \frac{2A}{3pr + 4A}\right)^{-\frac{1}{2}}.$$

La vitesse de propagation $a = fa'$ est multipliée par un facteur f' qui varie entre 1 (bulles très grosses) et $1{,}5^{-1/2} = 0{,}82$ (bulles infiniment petites).

Pour de l'eau à la pression atmosphérique ($A = 7{,}5.10^{-3}$ sn/m) on a le tableau suivant :

r (mm)	1.	10^{-1}.	10^{-2}.	10^{-3}.
Facteur de correction f'	0,999	0,997	0,978	0,894

5. Si le gaz est constitué par la vapeur du liquide lui-même, l'augmentation de la pression entraîne une condensation des bulles, donc une variation du titre. En dérivant (1) on a

$$(6) \qquad \frac{1}{\rho_m^2}\frac{d\rho_m}{dp} = \frac{\rho'^2}{x}\frac{d\rho'}{dp} + \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho'}\right)\frac{dx}{dp}$$

ou

$$(7) \qquad \frac{1}{a^2} = \frac{1}{(fa')^2} + \rho_m^2\left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho'}\right)\frac{dx}{dp}.$$

Dans cette équation a' ne peut plus être calculé selon l'équation d'état des gaz parfaits. Il faut relever dans une table $d\rho'/dp$. Le calcul de a, exécuté pour l'eau à 100 pz et à 70 hpz donne les résultats exprimés par la figure 2.

6. Si l'on veut enfin tenir compte de la capillarité, il faut, dans le deuxième terme de (6), remplacer dp par $d[p + (2A/r)]$. La vitesse a doit être corrigée comme au paragraphe 4 en introduisant le facteur $f'' = [1 - (2A/r^2)\,(dr/dp)]^{-1/2}$ qui est différent de f' car dr/dp, qui est

négatif et affecté par les changements d'état, est d'autant plus grand qu'on s'approche de l'équilibre thermodynamique entre les bulles et le liquide. Soit en effet une bulle de rayon $r > R$, rayon critique défini par l'équation de Clapeyron : $R = (2AT/L\,\Delta T)\,[(1/\rho') - (1/\rho)]$ (ΔT étant la surchauffe). Sa vitesse d'accroissement qui augmente avec $(r - R)$ croît avec ΔT et avec son rayon r. Or une augmentation dp de la pression diminue à la fois r et ΔT, ralentissant la production de vapeur et augmentant ainsi la compressibilité apparente. En particulier, si toutes les bulles étaient au rayon critique, une augmentation de la pression les rendrait sous-critiques et les ferait disparaître, rendant ainsi la compressibilité apparente infinie, ce qui annulerait f'' $(dr/dp = -\infty)$ et annulerait la

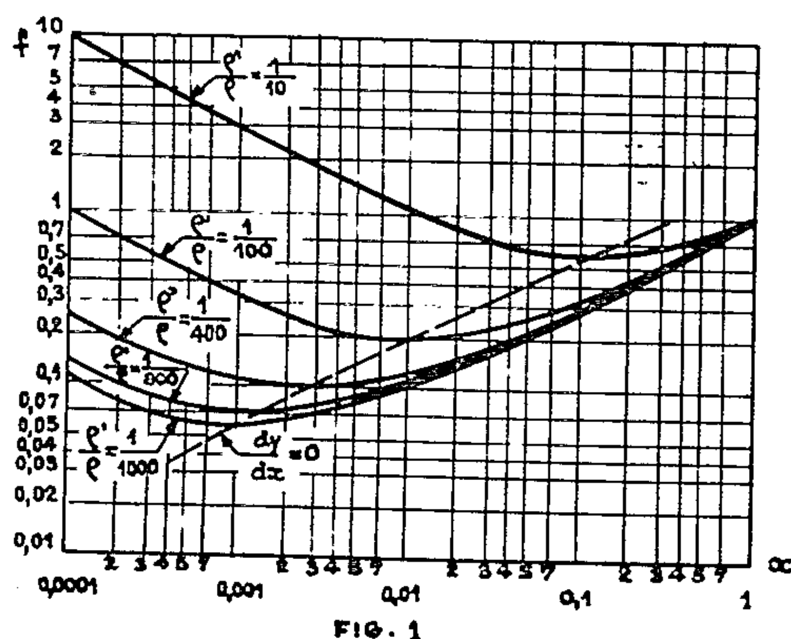


FIG. 1

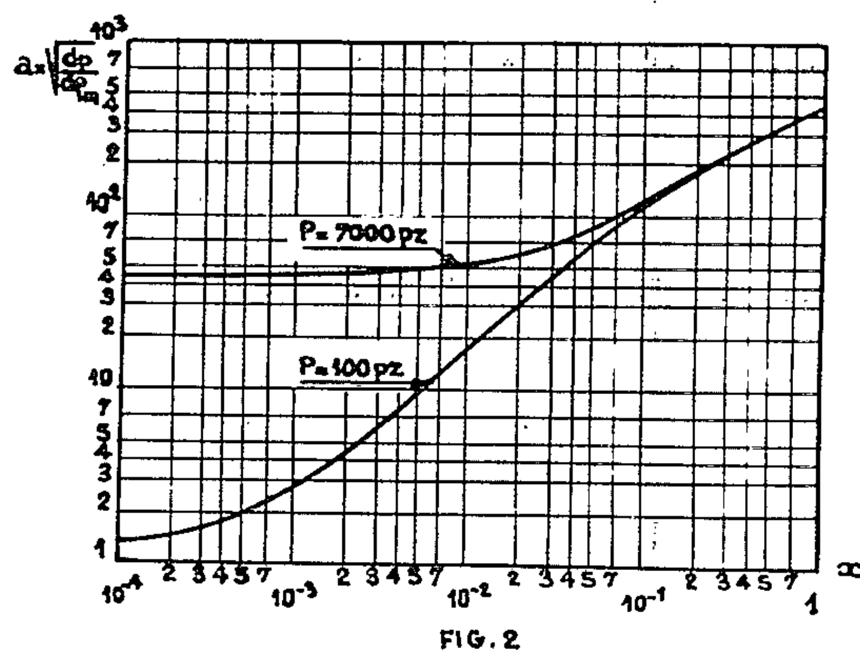


FIG. 2

vitesse de propagation des petits ébranlements. La célérité a est donc inférieure à celle qui a été calculée au paragraphe 5 d'autant plus que les bulles sont plus petites.

7. L'expérience semble confirmer cette analyse.

a. Dans les expériences de laboratoire où l'on simule l'émulsion avec un mélange d'air et d'eau, les phénomènes d'instabilité ne sont ordinairement pas atteints. D'après les considérations précédentes, ils correspondraient à des vitesses de l'ordre de 20 m/s hors des limites expérimentales.

b. Pour de l'eau et de la vapeur à la pression atmosphérique, les vitesses critiques, très basses, sont facilement atteintes et déterminent alors une instabilité ou un changement de régime (passage à l'ébullition par bouchons). Le phénomène est moins marqué à forte pression.

c. Les expériences avec de l'air ne sont représentatives que pour autant que le nombre de Mach généralisé admet la même valeur que pour l'écoulement avec vapeur.

(*) Séance du 26 mars 1962.

RADIOASTRONOMIE. — *Observation de la planète Jupiter à l'aide du nouveau radiotélescope de Nançay.* Note (*) de MM. **André Boischot**, **Michel Ginat** et **Ilya Kazes**, présentée par M. André Danjon.

La température de brillance apparente moyenne de Jupiter sur 1 430 MHz est trouvée égale à 2 850°K. Les fluctuations observées ne sont corrélées avec aucun des différents systèmes de rotation de la planète.

La première partie du grand radiotélescope de Nançay a été mise en service durant l'été 1961. Elle est composée d'un réflecteur plan, de 40 × 40 m, mobile autour d'un axe horizontal, qui renvoie les rayons provenant de la source observée sur un réflecteur sphérique fixe, de 35 × 60 m. Ce dernier concentre les rayons au voisinage d'un foyer situé près du sol.

Le récepteur utilisé est accordée sur 1 430 MHz ($\lambda = 21$ cm) et a une largeur de bande de 40 MHz. La largeur du lobe entre points à demi-puissance est de 20,8 minutes d'arc en ascension droite, et 24 minutes d'arc en déclinaison pour les élévations inférieures à 20°.

La planète Jupiter a pu être observée à l'aide de cet instrument. Durant la période du 24 octobre au 22 décembre 1961, 26 enregistrements ont été obtenus montrant très clairement le transit de la planète.

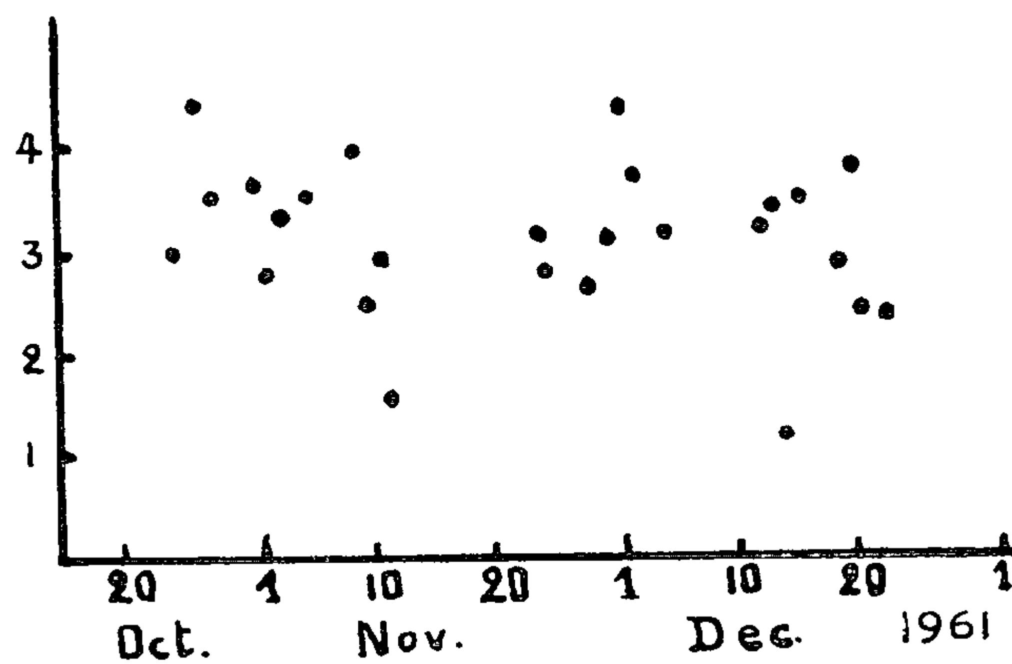
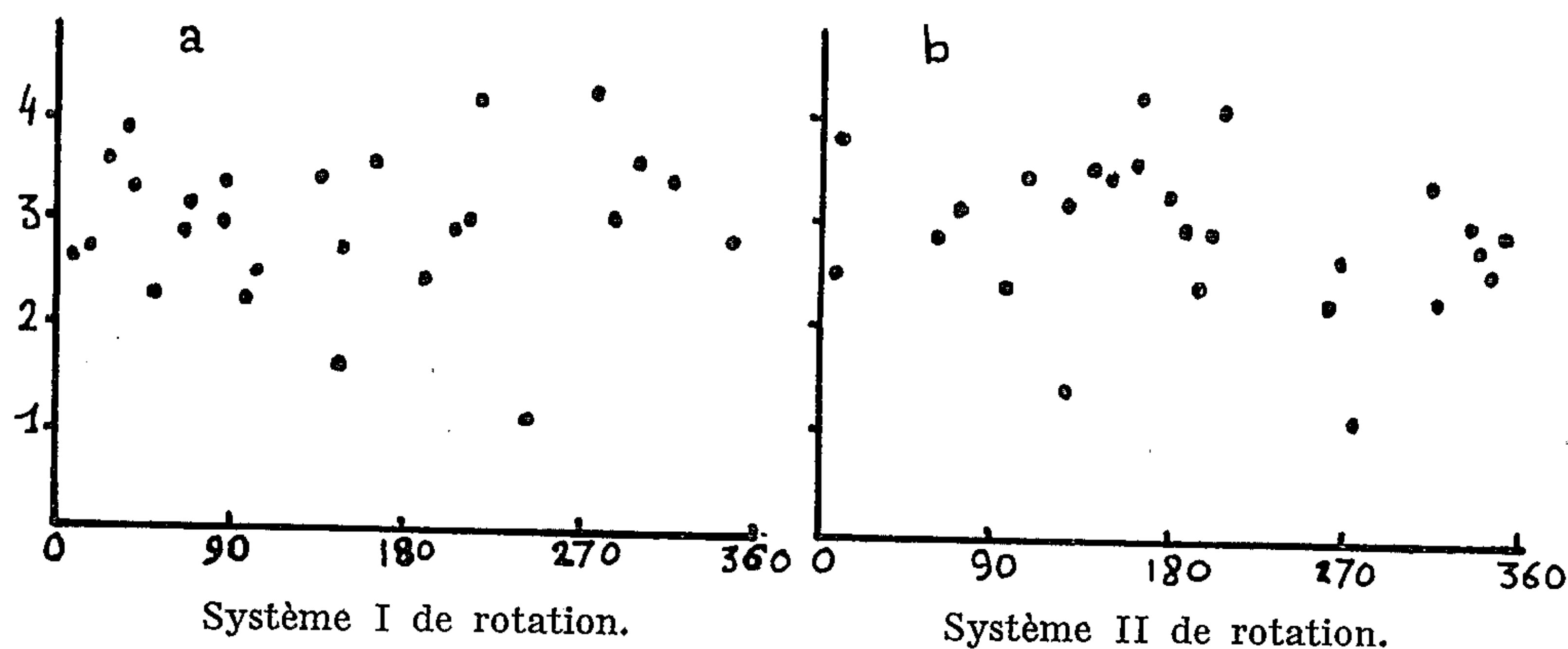


Fig. 1. — Intensité de Jupiter, en unités arbitraires, pour les différents jours où la planète a été observée. Les valeurs ont été corrigées de la variation de la distance Terre-Jupiter.

Les valeurs des flux observés, corrigées de la variation de la distance de Jupiter à la Terre, sont portées sur la figure 1. La dispersion des points est assez grande, mais, comme la précision sur chacune des mesures est de l'ordre de ± 20 % on ne peut en conclure à l'existence de variations propres du flux émis par la planète. D'ailleurs des mesures de flux effectuées

sur une radiosource d'intensité comparable à Jupiter ont montré des fluctuations du même ordre de grandeur.

Pour préciser ce point, nous avons cependant porté sur les figures 2 *a* et 2 *b*, les intensités mesurées en fonction de la longitude du méridien central de Jupiter au moment des observations. Il n'apparaît aucune corrélation ni avec le système I ni avec le système II de rotation. Il en est de même avec le système III, correspondant à la vitesse de rotation des centres d'émission décamétrique, et qui ne diffère du système II que par quelques secondes. Mais il faut noter que nous ne faisons qu'une observation toutes les 4 à 5 périodes en moyenne, et qu'un effet périodique peut être masqué par des variations plus lentes de l'émission de Jupiter.



Système I de rotation. Système II de rotation.

Fig. 2. — Relation entre l'intensité de Jupiter et la longitude du méridien central du disque visible de la planète.

Enfin, il ne semble pas y avoir eu de variation lente de la valeur moyenne de la température de Jupiter de plus de 10 % pendant la période considérée.

La température de brillance apparente — rapportée à la surface du disque visible de la planète — est donnée par la formule

$$T = \frac{\lambda^2 T_a}{\omega f A},$$

dans laquelle :

λ est la longueur d'onde; A la surface de l'antenne;

T_a la température d'antenne; f le rendement de l'antenne, estimé à 60%.

ω l'angle solide sous lequel Jupiter est vu de la Terre.

T_a a été déterminée à l'aide d'une charge adaptée connectée à la place de l'antenne, et dont on a fait varier la température.

La valeur trouvée pour T est

$$T = 2\,950 \pm 350^\circ\,K.$$

L'imprécision provient surtout de l'erreur faite sur l'estimation de f. Pour s'affranchir de cette erreur, nous avons calculé T d'une manière

indirecte, en comparant l'enregistrement de Jupiter à celui d'une radio-source de densité de flux connue. Nous avons utilisé la source *Vierge A* pour laquelle nous avons adopté une densité de flux de 195.10^{-26} W.m^{-2}.Hz^{-1}.

La densité de flux de Jupiter est alors

$$S = 4,1.10^{-26}\ \mathrm{W.m^{-2}.Hz^{-1}} \pm 10\ \%$$

pour un diamètre polaire de Jupiter de 34 secondes d'arc, d'où l'on peut déduire sa température apparente :

$$T = 2\,750 \pm 275^{\circ}\,\mathrm{K},$$

l'imprécision étant principalement due à l'erreur faite sur la mesure absolue de la densité de flux de *Vierge A*.

Nous pouvons donc adopter comme température apparente moyenne de Jupiter pour la période considérée :

$$T = 2\,850 \pm 250^{\circ}\,\mathrm{K}.$$

Cette valeur de la température est du même ordre de grandeur que les températures trouvées en 1959 et 1960 sur la même fréquence; la décroissance observée par Mc Clain (1) entre mai et août 1960 ne s'est certainement pas poursuivie depuis.

Notons enfin que les valeurs de température que nous donnons ici ne tiennent pas compte de la polarisation du rayonnement de Jupiter. D'après les mesures de V. Radhakrishnan et J. A. Roberts (2) cette polarisation atteint 33 % parallèlement à l'équateur de la planète, à 960 MHz. Nos mesures étant effectuées dans le plan méridien et à l'aide d'une antenne à polarisation verticale il est probable que la valeur que nous trouvons soit inférieure à la valeur réelle de la température de brillance. Pour la même raison il ne nous est pas possible de mettre en évidence une variation périodique du flux qui serait due à cette composante polarisée.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) E. F McClain, J. H. Nichols et J. A. Waak, Communication à la *XIIe Assemblée générale de l'U. R. S. I.*, Londres, 1960.

(2) V. Radhakrishnan et J. A. Roberts, *Phys. Rev. Letters*, 4, 1960, p. 493.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la relation entre champ électromagnétique et induction en Relativité restreinte.* Note de M. **Jean Lameau**, présentée par M. Louis de Broglie.

On donne la relation générale entre champ et induction dans le cas d'un milieu matériel possédant des densités de moments multipolaires électriques et magnétiques d'ordre quelconque.

1. Une distribution volumique de multipôles électriques d'ordre N dont chaque parcelle de volume $d\tau$ possède un moment multipolaire $\rho^{k_1\ldots k_N}\,d\tau$ est équivalente — à des distributions en surface près (¹) — soit à une distribution de charges de densité

$$(1)\qquad \overset{(N)}{\rho} = (-1)^N\,\partial_{k_1\ldots k_N}\,\rho^{k_1\ldots k_N},$$

soit à une distribution volumique de dipôles de densité

$$(2)\qquad \overset{(N)}{\rho^k} = (-1)^{N-1}\,\partial_{k_1\ldots k_{N-1}}\,\rho^{kk_1\ldots k_{N-1}}.$$

Dans cette Note, les indices latins prennent les valeurs (1, 2, 3), les indices grecs les valeurs (0, 1, 2, 3).

2. On montre, par des calculs semblables à ceux de la Note (¹), qu'une distribution volumique de multipôles magnétiques d'ordre N dont chaque parcelle de volume $d\tau$ possède un moment multipolaire magnétique $j^{i,k_1\ldots k_N}\,d\tau$ crée en un point M un potentiel-vecteur magnétique

$$(3)\qquad \overset{(N)}{A^i}(M) = \int_{(D)} j^{i,k_1\ldots k_N}(P)\,\overset{(P)}{\partial}_{k_1\ldots k_N}\left(\frac{1}{r}\right)d\tau.$$

P est un point quelconque du domaine (D) occupé par le milieu étudié, $r = $ PM. Le symbole $\overset{(P)}{\partial}$ représente une dérivée prise par rapport aux coordonnées de P.

Cette distribution est équivalente — à des distributions en surface près — soit à une distribution de courant de densité

$$(4)\qquad \overset{(N)}{j^i} = (-1)^N\,\partial_{k_1\ldots k_N}\,j^{i,k_1\ldots k_N},$$

soit à une distribution volumique de dipôles magnétiques de densité

$$(5)\qquad \overset{(N)}{j^{i,k}} = (-1)^{N-1}\,\partial_{k_1\ldots k_{N-1}}\,j^{i,kk_1\ldots k_{N-1}}.$$

Les tenseurs $\rho^{k_1\ldots k_N}$ et $j^{i,k_1\ldots k_N}$ sont symétriques par rapport aux indices k. Le second change de signe sans changer de valeur si l'on permute i et l'un quelconque des indices k.

3. A partir de ces deux tenseurs d'espace, on peut construire un tenseur d'espace-temps $J^{\mu,\alpha_1\ldots\alpha_N}$. Plaçons-nous localement dans un repère propre orthonormé du milieu matériel étudié. Ce repère est formé du quadri-

vecteur vitesse unitaire $\vec{u}$ et de trois vecteurs d'espace $\vec{V}^{i}$. Dans ce repère propre, $J^{\mu,\alpha_1\ldots\alpha_N}$ a pour composantes

$$J^{0,k_1\ldots k_N} = \rho^{k_1\ldots k_N}, \qquad J^{i,k_1\ldots k_N} = j^{i,k_1\ldots k_N}. \tag{6}$$

Les autres composantes sont nulles. On obtient les composantes de $J^{\mu,\alpha_1\ldots\alpha_N}$ dans un repère quelconque par les formules habituelles de changement de coordonnées. Ce tenseur est symétrique par rapport aux indices α; il change de signe sans changer de valeur si l'on permute μ et l'un quelconque des α.

4. On définit le tenseur antisymétrique

$$\overset{N}{\mathfrak{M}}{}^{\mu\nu} = (-1)^{N-1}\, \partial_{\alpha_1\ldots\alpha_{N-1}} J^{\mu,\nu\alpha_1\ldots\alpha_{N-1}}. \tag{7}$$

Dans le repère propre orthonormé du milieu étudié, il a pour composantes, d'après (2), (5) et (6)

$$\overset{N}{\mathfrak{M}}{}^{0k} = \overset{N}{\rho}{}^{k}, \qquad \overset{N}{\mathfrak{M}}{}^{i,k} = \overset{N}{j}{}^{i,k}. \tag{8}$$

Les autres composantes sont nulles. $\overset{N}{\mathfrak{M}}{}^{\mu\nu}$ représente donc le tenseur aimantation-polarisation formé à partir des densités équivalentes $\overset{(N)}{\rho}{}^{k}$ et $\overset{N}{j}{}^{i,k}$. Désignons par $F_{\mu\nu}$ le tenseur champ électrique-induction magnétique, par $G_{\mu\nu}$ le tenseur induction électrique-champ magnétique, et par $\mathfrak{M}_{\mu\nu}$ le tenseur polarisation-aimantation total. On sait que

$$G_{\mu\nu} = F_{\mu\nu} + 4\pi\, \mathfrak{M}_{\mu\nu}. \tag{9}$$

Dans le cas d'un milieu possédant des densités de moments multipolaires de tous ordres, on obtient le tenseur $\mathfrak{M}_{\mu\nu}$ total par la formule

$$\mathfrak{M}^{\mu\nu} = \sum_{N=1}' \overset{N}{\mathfrak{M}}{}^{\mu\nu} = \sum_{N=1}' (-1)^{N-1}\, \partial_{\alpha_1\ldots\alpha_{N-1}} J^{\mu,\nu\alpha_1\ldots\alpha_{N-1}}. \tag{10}$$

On a alors, d'après (9),

$$G^{\mu\nu} = F^{\mu\nu} + 4\pi \sum_{N=1}' (-1)^{N-1}\, \partial_{\alpha_1\ldots\alpha_{N-1}} J^{\mu,\nu\alpha_1\ldots\alpha_{N-1}}. \tag{11}$$

Dans un milieu donné, $J^{\mu,\nu\alpha_1\ldots\alpha_{N-1}}$ est une fonction de $F^{\mu\nu}$ et, éventuellement, d'autres grandeurs caractéristiques du milieu. La relation entre champ et induction n'est donc pas, en général, une relation algébrique, mais une relation différentielle.

(¹) N. BOCCARA, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1011.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie*, *Paris*, 5e.)

THERMODYNAMIQUE. — *Étude du liquide salin igné par exploration ultrasonore.* Note (*) de Mme **Madeleine Blanc**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Description d'une technique permettant la mesure de la vitesse du son dans les sels fondus ainsi que l'étude de la variation de cette vitesse et de la compressibilité adiabatique en fonction de la température. Résultats expérimentaux pour les halogénures de potassium.

La connaissance du coefficient de compressibilité adiabatique des sels fondus est de la plus haute importance pour le calcul de nombreuses constantes thermodynamiques et l'élucidation de la structure du liquide. Or, ce coefficient de compressibilité peut être déduit d'une manière simple de la valeur de la vitesse du son. Peu d'études pourtant ont été faites jusqu'à présent dans ce domaine, en dehors des travaux de J. O'M. Bockris concernant quelques halogénures et nitrates ([1]) et de Bessonov se rapportant au métasilicate de sodium ([2]). C'est pourquoi, nous avons cherché à mettre au point, dans ce travail, une méthode générale de détermination de la vitesse des ultrasons dans les sels fondus. Nous utilisons dans ce but la méthode par réflexion.

Nous disposons d'un appareil à impulsions ultrasonores, basé sur la méthode par impulsion-réflexion, à un seul quartz servant à l'émission et à la réception, et d'un interféromètre. On compare par interférence l'écho dans le sel fondu en étude et l'écho dans un liquide de référence. Nous utilisons pour nos mesures la fréquence de 4 MHz. Un four à régulation thermostatique complète le montage et permet l'étude de la variation de la vitesse du son en fonction de la température.

Pour transmettre les ultrasons du quartz transducteur au sel fondu, un élément de couplage est nécessaire, qui joue le rôle d'un bloc chaud et froid. Nous utilisons à cet effet un bloc d'acier inoxydable, dépoli par filetage pour l'élimination des échos parasites dus aux réflexions sur ses parois. Toutefois pour l'étude du fluorure, nous avons supprimé le filetage sur la partie du bloc d'acier voisine du sel fondu afin d'en permettre le platinage qui évite l'attaque provoquée par les vapeurs très agressives de fluorure. Un refroidissement par circulation d'eau permet de maintenir dans sa partie supérieure le bloc d'acier à la température ambiante : ceci est indispensable pour le bon comportement du quartz transducteur. De plus, afin de réduire la corrosion du bloc d'acier et l'oxydation éventuelle du milieu salin, un courant d'argon circule dans le four pendant toute la durée des expériences. D'autre part, la base même du creuset devant servir de miroir pour la réflexion des ultrasons, nous avons choisi pour nos travaux un creuset en platine rhodié 10 %; contrairement au platine, cet alliage ne se déforme pratiquement pas sous l'action des sels fondus.

Cette méthode nous permet d'obtenir la valeur de la vitesse du son à $\pm$ 5 m/s.

Nous avons étudié le fluorure, le bromure et l'iodure de potassium. Nos résultats sont consignés dans les tableaux suivants, où χ représente la compressibilité adiabatique.

T (C°).	V (m/s).	$\chi \cdot 10^{12}$ (cm^2.dyn^{-1}).
	I. — *Fluorure de potassium.*	
1 015	1 685	19,5
975	1 730	18,2
950	1 750	17,6
925	1 760	17,3
915	1 780	16,9
900	1 790	16,6
890	1 800	16,4
880	1 815	16,0
	II. — *Bromure de potassium.*	
910	1 168	37,0
905	1 176	36,4
875	1 193	34,9
860	1 210	33,8
830	1 225	32,6
800	1 243	31,6
780	1 257	30,3
760	1 275	29,2
750	1 290	28,3
	III. — *Iodure de potassium.*	
875	1 000	44,2
840	1 020	41,8
800	1 043	39,5
780	1 055	38,1
755	1 073	36,5
740	1 092	35,1
730	1 110	33,8
685	1 165	30,1

Nous constatons que la vitesse du son et la compressibilité adiabatique pour chacun des sels étudiés varient pratiquement linéairement en fonction de la température. Nous remarquons aussi que la vitesse décroît lorsqu'on passe du fluorure à l'iodure, alors que la compressibilité adiabatique croît, comme le laissait prévoir leur structure. Nous publierons ultérieurement les conséquences théoriques de ces premières données expérimentales.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) J. O'M. BOCKRIS and N. E. RICHARDS, *R. of Roy. Soc.*, A, 241, 1957, p. 44.

(2) BESSONOV, *Zavodsk Lab. S. S. S. R.*, n° 1, 1960, p. 103.

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Sur la production des centres paramagnétiques dans les sucres irradiés.* Note de Mme **Germaine Lomaglio**, présentée par M. Francis Perrin.

On étudie par résonance paramagnétique électronique la production et la disparition des centres paramagnétiques dans des sucres irradiés. Un effet très important de l'air est mis en évidence.

Ce travail est consacré à l'étude des conditions de formation et de disparition des centres paramagnétiques créés dans une série de sucres sous l'effet du rayonnement X. L'étude de la structure de ces centres a été abordée (1), et fera l'objet d'une étude ultérieure détaillée.

L'irradiation est produite par un tube à rayons X (2) à anticathode de cuivre. Ce tube fonctionne sous une tension de 40 kV, avec une intensité

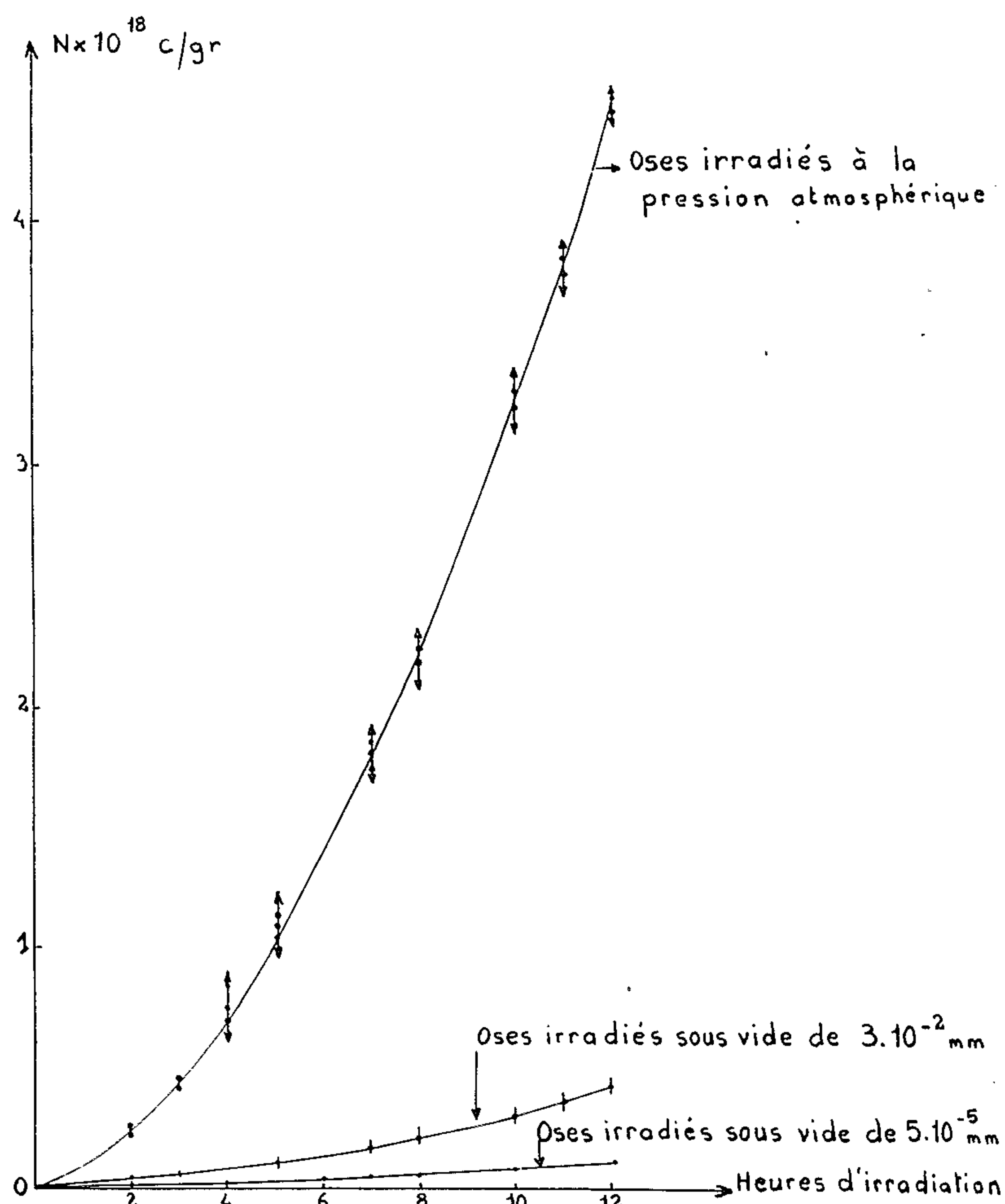


Fig. 1.

de 5 mA. La résonance paramagnétique électronique est étudiée à l'aide d'un spectromètre à modulation haute fréquence de haute sensibilité ([3]).

Nous avons étudié la production des centres paramagnétiques sous l'action des doses croissantes de rayonnement *en présence d'air et sous vide.* Dans les mêmes conditions, nous avons étudié la cinétique de la disparition des centres paramagnétiques après l'irradiation. Les résultats des expériences concernent le saccharose, le lévulose, le maltose, le glucose et l'arabinose. Ces cinq sucres se comportent de manière semblable à la fois qualitativement et quantitativement (à 10 % près venant de l'inévitable erreur, qu'on commet lors de la détermination du nombre des centres).

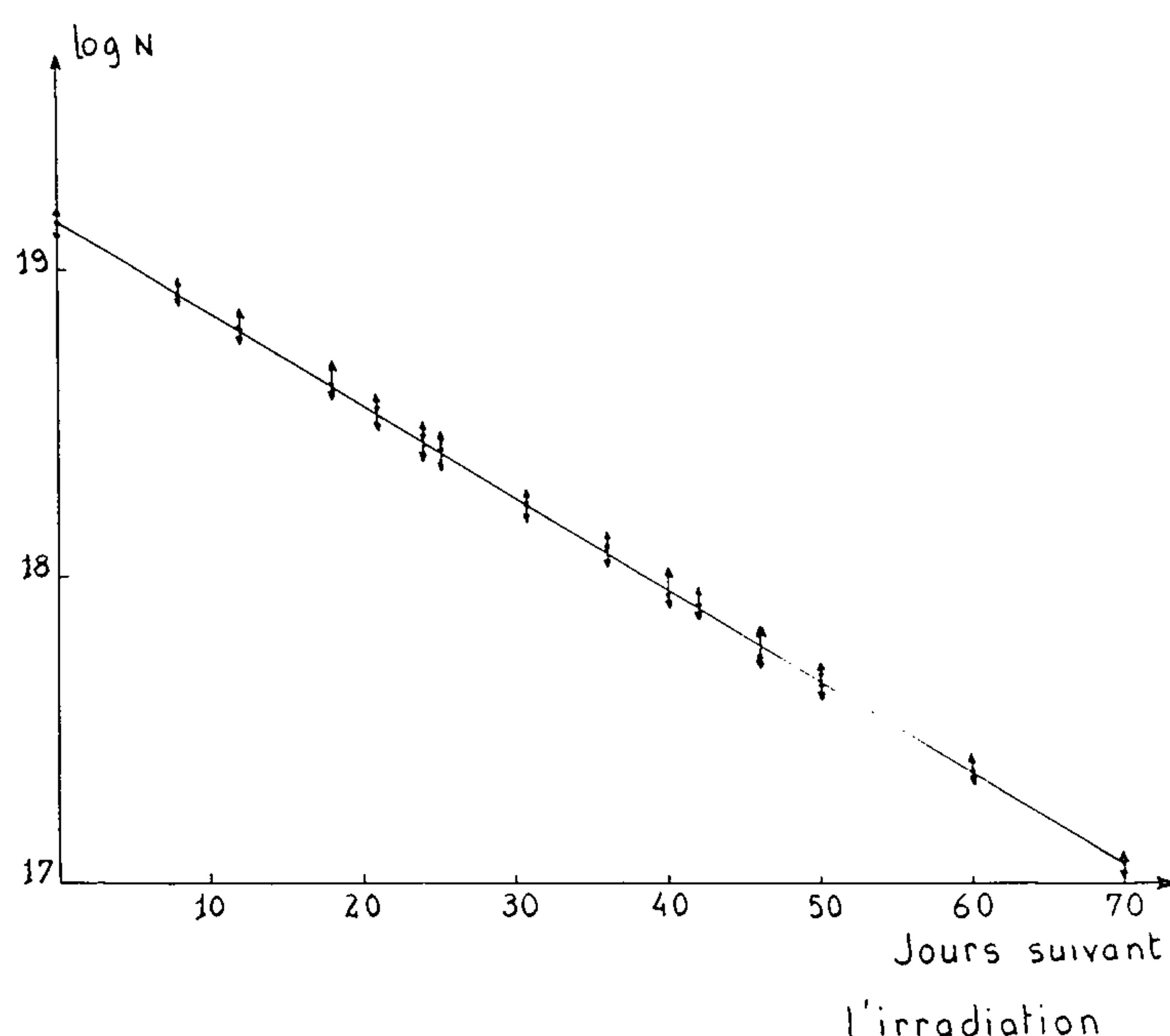


Fig. 2.

1. *Étude de la production des centres paramagnétiques. Influence de l'oxygène.* — Le nombre de centres créés a été étudié en fonction du temps d'irradiation, qui donne une irradiation proportionnelle à la *dose.*

Les échantillons de sucres ont été irradiés *à la pression atmosphérique, sous un vide de* 3.10^{-2} *et sous un vide de* 5.10^{-5} mm Hg.

L'ensemble des résultats est montré sur la figure 1. On constate le *rôle essentiel* de l'air et très vraisemblablement de l'oxygène de l'air pour la formation des centres paramagnétiques. A dose égale, le nombre des centres dans l'échantillon irradié sous un vide élevé est près de 40 fois plus faible que celui de l'échantillon irradié à l'air libre. Pour ces derniers, on peut obtenir des concentrations importantes de centres paramagnétiques, supérieures à 10^{19} centres/g.

2. *Disparition des centres au cours du temps.* — Les centres paramagnétiques disparaissent au cours du temps, après l'arrêt de l'irradiation.

La décroissance est approximativement exponentielle, ainsi qu'on peut l'observer sur la figure 2, pour un sucre irradié à l'air.

La « période » (au sens de la radioactivité) est de l'ordre de là semaine. Pour les sucres irradiés sous vide, la période paraît plus courte, mais les résultats seront précisés prochainement.

(1) G. LOMAGLIO, *Colloque Ampère*, 1961, Communication n° 208.

(2) Mis à notre disposition par le Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Besançon.

(3) J.-G. THÉOBALD, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3030.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Faculté des Sciences de Besançon.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Influence des collisions sur les oscillations dans un gaz faiblement ionisé.* Note (*) de MM. **Pierre Bertrand** et **Georges Briffod**, présentée par M. Francis Perrin.

L'approximation $J(f^{(1)}) = -\nu f^{(1)}$ n'étant pas satisfaisante dans l'étude de l'influence des collisions sur les oscillations; on étudie l'action de l'opérateur de collision sur la perturbation en décomposant celle-ci en harmoniques sphériques dans l'espace des vitesses. On montre que $J(f^{(1)})$ peut se mettre sous une forme simple dans plusieurs cas.

Considérons un plasma lorentzien stationnaire décrit par l'équation de Boltzmann :

$$\frac{\partial f^{(0)}}{\partial t} + \vec{v}.\vec{\nabla}_r f^{(0)} + \vec{\gamma}^{(0)}.\vec{\nabla}_v f^{(0)} = J(f^{(0)}), \tag{1}$$

où $J(f^{(0)})$ est le terme de collision pour les chocs élastiques électron-molécule.

Un état perturbé voisin de cet état stationnaire est caractérisé par une fonction de distribution $f = f^{(0)} + f^{(1)}$ et une accélération $\vec{\gamma} = \vec{\gamma}^{(0)} + \vec{\gamma}^{(1)}$ tels que

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}.\vec{\nabla}_r f + \vec{\gamma}.\vec{\nabla}_v f = J(f). \tag{2}$$

L'opérateur J étant linéaire (gaz de Lorentz) l'équation linéarisée en $f^{(1)}$ s'écrit

$$\frac{\partial f^{(1)}}{\partial t} + \vec{v}.\vec{\nabla}_r f^{(1)} + \vec{\gamma}^{(0)}.\vec{\nabla}_v f^{(1)} + \vec{\gamma}^{(1)}.\vec{\nabla}_v f^{(0)} = J(f^{(1)}), \tag{3}$$

$J(f^{(1)})$ est généralement approché par $-\nu f^{(1)}$, ce qui d'emblée n'est pas satisfaisant car l'intégration de (3) dans l'espace des vitesses donne alors une équation incompatible avec l'équation de continuité (pour $f^{(1)} \neq 0$) ([1]).

Pour étudier l'action des collisions électron-molécule, développons $f^{(1)}$ en harmoniques sphériques dans l'espace des vitesses :

$$f^{(1)} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{|m|\leq l} \alpha_{lm}^{(1)}(\vec{r}, v)\, Y_l^m(\theta\varphi). \tag{4}$$

Les Y_l^m étant fonctions propres de J avec la valeur propre $-\nu_l$ (indépendante de m) ([2]). $J(f^{(1)})$ s'écrit :

$$J(f^{(1)}) = -\sum_{l=1}^{\infty} \nu_l(v) \sum_{|m|\leq l} \alpha_{lm}^{(1)} Y_l^m, \tag{5}$$

où

$$\nu_l = 2\pi N v \int_0^{\infty} [1 - P_l(\cos\chi)]\, p\, dp,$$

N étant la densité des molécules.

Pour avancer la résolution de (3) il faut maintenant préciser le type de collision envisagé.

a. Modèle des sphères rigides parfaitement élastiques. — Pour ce modèle, $\nu_l = \pi r_0^2 N v$ est indépendante de l'ordre l et, par suite, (5) peut s'écrire

$$(6)\qquad J(f^{(1)}) = -\pi r_0^2 N v [f^{(1)} - \alpha_{00}^{(1)} Y_0^0],$$

où $\alpha_{00}^{(1)}$ peut être éliminé par :

$$(7)\qquad \alpha_{00}^{(1)} = \int f^{(1)} Y_0^0 \, d\Omega.$$

b. Interactions en $1/r^s$. — Les fréquences de relaxation ν_l n'étant plus indépendantes de l, la mise en facteur précédente ne peut plus se faire. Toutefois, ce modèle peut offrir quelques possibilités si l'on approche $f^{(1)}$ en ne conservant qu'un nombre fini de termes de son développement (4), les K^2 premiers par exemple.

L'équation (3) dépend alors des K^2 fonctions

$$\alpha_{lm}^{(1)}(v) \begin{cases} l \leqq K - 1 \\ |m| \leqq l. \end{cases}$$

L'adjonction des K^2 relations

$$\alpha_{lm}^{(1)} = \int f^{(1)} Y_l^{m*} \, d\Omega$$

doit permettre de déterminer $f^{(1)}$.

Application à l'étude des ondes électrostatiques. — Reprenons l'étude classique des ondes électrostatiques en tenant compte du terme de collision sous la forme

$$J(f^{(1)}) = -\nu [f^{(1)} - \alpha_{00}^{(1)} Y_0^0],$$

ce terme pouvant être interprété, soit :

— comme une expression exacte si $\nu = \pi r_0^2 N v$ (cas *a*);

— comme une approximation si $f^{(1)} \simeq \alpha_{00}^{(1)} Y_0^0 + \sum_{m=1,0,-1} \alpha_{1m}^{(1)} Y_1^m$ (cas *b*).

Nous supposerons de plus que le plasma est en équilibre thermodynamique $f^{(0)}$ maxwellien et $\vec{\gamma}^{(0)} = 0$ (pas de champ magnétique).

Si la perturbation $f^{(1)}$ est de la forme $g(\vec{v})\, e^{i(\omega t + \vec{k}.\vec{r})}$ et si $\overrightarrow{Oz}$ est choisi parallèle à $\vec{k}$, le système formé par l'équation (3) et l'équation de Poisson s'écrit

$$(8)\qquad i(\omega + k v_z) f^{(1)} + \frac{e}{m} E^{(1)} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z} = -\nu [f^{(1)} - \alpha_{00}^{(1)} Y_0^0],$$

$$(9)\qquad ik E^{(1)} = 4\pi e \int f^{(1)} \, d\vec{v}.$$

Les équations (8) et (7) donnent

$$(10)\qquad f^{(1)} = -\frac{e}{m} \frac{E^{(1)} \dfrac{\partial \rho^{(0)}}{\partial v_z}}{i(\omega + k v_z) + \nu} \left\{ 1 + \frac{\omega - i\nu}{k v_z} \left[1 + \frac{\omega}{i\nu - \omega} \frac{4\pi}{4\pi + i\nu \displaystyle\int \frac{d\Omega}{\omega + k v_z - i\nu}} \right] \right\}.$$

D'où, en reportant cette expression dans (9), l'équation de dispersion

$$(11)\quad 1 = \frac{4\pi e^2}{km}\int \frac{\dfrac{\partial f^{(0)}}{\partial v_z}}{\omega + kv_z - i\nu}\left\{1 - \frac{\omega - i\nu}{kv_z}\left[1 + \frac{\omega}{i\nu - \omega}\,\frac{4\pi}{4\pi + i\nu\displaystyle\int\frac{d\Omega}{\omega + kv_z - i\nu}}\right]\right\}d\vec{v}.$$

On voit sur cette expression que l'intervention des collisions a pour effet, d'une part de modifier le terme classique de l'équation de dispersion représenté par la première fraction de l'intégrale, d'autre part d'ajouter un terme supplémentaire permettant l'accord avec l'hypothèse de conservation des particules.

L'exploitation de ces remarques pour divers types de collisions est en cours actuellement.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) P. M. PLATZMAN et S. J. BUCHSBAUM, *Phys. of Fluids*, 4, n° 10, 1961.

(2) M. BAYET, J.-L. DELCROIX et J.-F. DENISSE, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 274-280.

OPTIQUE. — *Méthode graphique de détermination de l'éclairement d'un plan quelconque par un miroir solaire parabolique.* Note (*) de MM. **Henri Cortes** et **Marcel Perrot**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Considérons un miroir paraboloïde de révolution, de foyer F et d'axe $\vec{P}$, recevant les rayons solaires dans la direction $\overline{PF}$ et dans un cône de demi-angle au sommet $\alpha \simeq 5.10^{-3}$ rad. Ces rayons sont réfléchis vers le foyer et leur luminance L^* après réflexion est supposée la même pour tous (*fig.* 1). Soit M un point quelconque de l'espace situé à la distance d de F dans un plan E d'orientation quelconque. Pour que E soit éclairé en M par un point A du miroir, il est nécessaire qu'on ait $\widehat{MAF} \leq \alpha$. Dans le plan MAF tous les points du miroir qui participent à l'éclairement en M sont donc extérieurs au cercle (o, R) correspondant à l'arc capable de α construit sur le segment $\overline{FM}$, et par suite, extérieurs au tore décrit par la rotation autour de FM du cercle précédent, de rayon $R = d/2\alpha \simeq 200\,d$ toujours beaucoup plus grand que d. Le segment $\overline{FM}$ est pratiquement toujours confondu avec l'arc $\widehat{FM}$ et sa tangente en F. De même nous admettrons que le tore est toujours tangent en F à son axe de révolution $\overrightarrow{FM} = \vec{T}$. L'intersection du tore et du paraboloïde permettra de délimiter sur ce dernier deux zones aboutissant au plan E, et contribuant chacune à l'éclairement en M de ce plan, à l'exclusion de l'autre. On obtiendra cet éclairement E^*_M par l'une des zones, en déterminant, sur une sphère de référence de diamètre $MM' = 2R$, tangente en M, donc pratiquement en F, au plan E, la courbe C d'intersection de cette sphère avec l'angle solide des rayons lumineux provenant de la zone; et l'on aura

$$E^*_M = L^* \frac{\Sigma}{4R^2}. \tag{1}$$

Σ étant, sur la sphère, la surface comprise entre le point M et le contour C. On peut remplacer la surface non développable Σ par la surface développable $\Sigma' = \Sigma$ obtenue en projetant orthogonalement dans le plan NMM' chaque point N de Σ sur la génératrice du cylindre d'axe $\overrightarrow{MM'} = \vec{S}$ tangent à la sphère. Si h est la distance au plan E d'un point N' de la projection C' du contour C on aura (*fig.* 2)

$$\Sigma = \int_0^{2\pi R} h\, dl. \tag{2}$$

Pour obtenir h il suffit de connaître l'intersection du cylindre avec un plan Γ passant par son axe et présentant une orientation angulaire φ

qu'on fera varier par rapport à l'une des positions Γ_0 de Γ prise pour référence. Ce plan Γ nous servira d'ailleurs à obtenir tous les points N du contour C en déterminant l'intersection D des courbes $\mathcal{P}$ et $\mathcal{T}$ obtenues en coupant par Γ le paraboloïde et le tore. Soient P, S, T (*fig.* 3) les traces

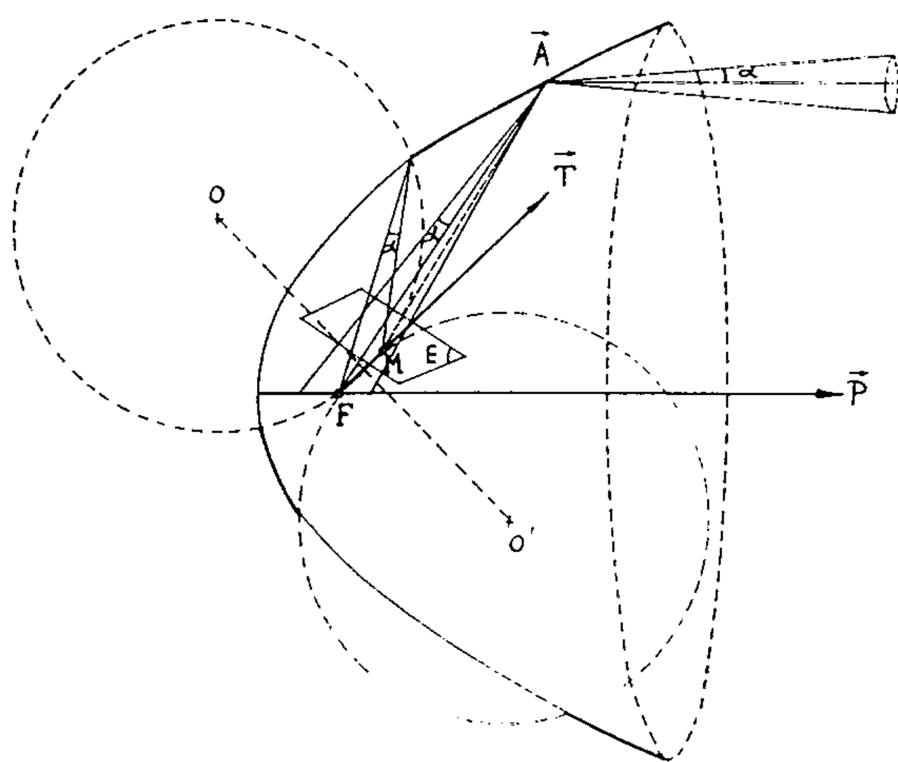


Fig. 1.

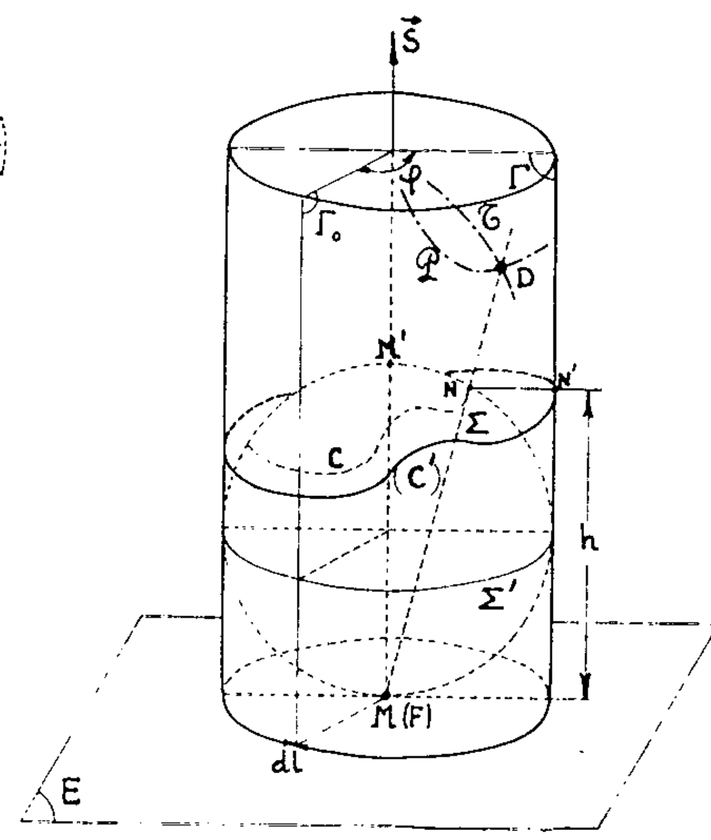


Fig. 2.

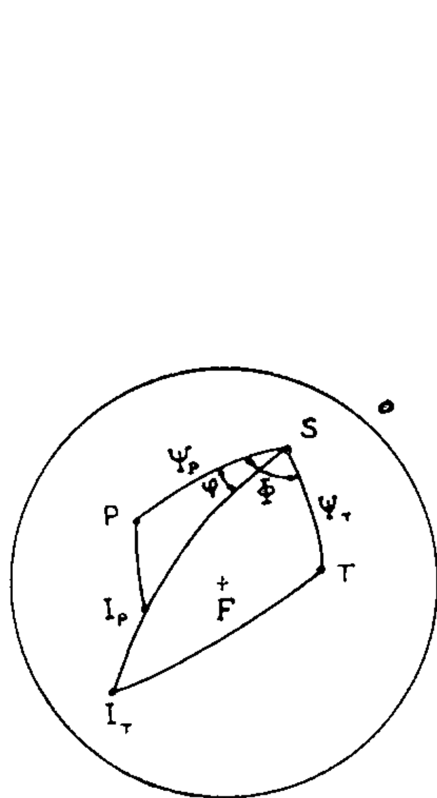


Fig. 3.

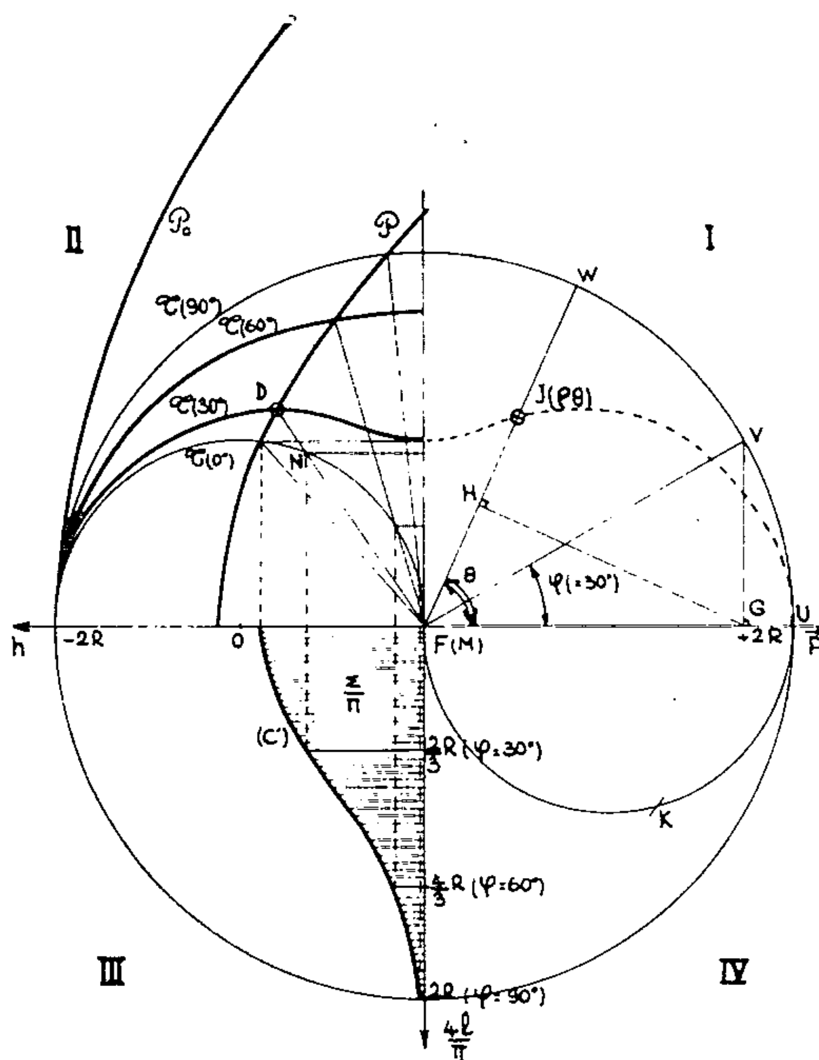


Fig. 4.

respectives des axes $\vec{P}, \vec{S}, \vec{T}$, d'origine F sur la sphère trigonométrique (F, 1); Ψ_P et Ψ_T les arcs $\widehat{SP}$ et $\widehat{ST}$; Φ l'angle dièdre des plans FST et FSP (plan Γ_0). Tout plan passant par SF (plan Γ) coupe le paraboloïde et le tore suivant les courbes $\mathcal{P}$ et $\mathcal{T}$. Soient I_P et I_T les traces respectives des rayons

polaires d'un point courant du paraboloïde et du tore, les équations polaires de ces surfaces rapportées respectivement aux axes polaires $\vec{P}$ et $\vec{T}$ sont :

$$(3) \qquad \rho_P = \frac{2f}{1 - \cos\Theta_P},$$

$$(4) \qquad \rho_T = 2R\sin\Theta_T;$$

avec $\Theta_P = \widehat{PI_P}$, $\Theta_T = \widehat{TI_T}$.

La considération des triangles sphériques SPI_P et STI_T permet d'écrire

$$(5) \qquad \begin{cases} \cos\Theta_P = \cos\theta_P \cos\Psi_P + \sin\theta_P \sin\Psi_P \cos\varphi, \\ \cos\Theta_T = \cos\theta_T \cos\Psi_T + \sin\theta_T \sin\Psi_T \cos(\Phi - \varphi); \end{cases}$$

avec $\theta_P = \widehat{SI_P}$, $\theta_T = \widehat{SI_T}$, $\varphi = \widehat{\Gamma_0, \Gamma}$.

De la connaissance des paramètres f, d, Ψ_P, Ψ_T et Φ qui définissent le paraboloïde, la position du point M et l'orientation du plan E, et à partir des équations (3), (4) et (5), on déduit une construction graphique simple des systèmes de courbes $\mathcal{P}$ et $\mathcal{T}$ qui conduisent à la détermination de C, C', h, donc de la surface Σ qu'on calculera au moyen de l'équation (2), ou qu'on déterminera graphiquement en développant Σ' dans un plan. L'application de l'équation (1) permettra enfin d'obtenir l'éclairement E_M.

Illustrons cette méthode, dans le cas où le plan E est confondu avec le plan focal du paraboloïde. La courbe $\mathcal{P}$ est toujours la même quel que soient φ et la position du point M de l'écran, tandis que la courbe $\mathcal{T}$ varie. Pour toute valeur de φ un point J (ρ, θ) de $\mathcal{T}$ s'obtient en construisant le cercle (F, 2R) et les angles $\widehat{VFU} = \varphi$, $\widehat{WFU} = \theta$ (*fig.* 4, I). Soit H la projection sur FW du point G projection du point V sur P, sur le cercle de diamètre FU portons la corde FK de longueur HG (*fig.* 4, IV). On obtient $KU = 2R\sqrt{1 - \sin^2\theta \sin^2\varphi}$, longueur du rayon polaire $FJ = \rho$. En utilisant diverses valeurs de φ entre 0 et $\pi/2$, on obtient les courbes tracées sur la figure 4, II. Faire varier d revient à garder M et les systèmes de courbes $\mathcal{T}$ fixes en faisant varier la distance focale du paraboloïde. Tous ces paraboloïdes se déduisent d'une parabole de référence $\mathcal{P}_0$ par une homothétie de centre F. En opérant les symétries indiquées, on obtient l'ensemble des courbes dans tous les quadrants. On trace dans le quadrant II l'intersection d'une des paraboles $\mathcal{P}$ avec une des courbes $\mathcal{T}$, obtenue pour $\varphi = 30°$, puis l'intersection N de FD avec la trace de la sphère de référence (o, R). La valeur de h n'est pas autre chose que la distance de N à la trace du plan E; dans le quadrant III on a développé la fraction de la surface Σ' correspondante et se rapportant aux échelles $(h, 4l/\pi)$. La surface Σ' cherchée est π fois supérieure à cette dernière.

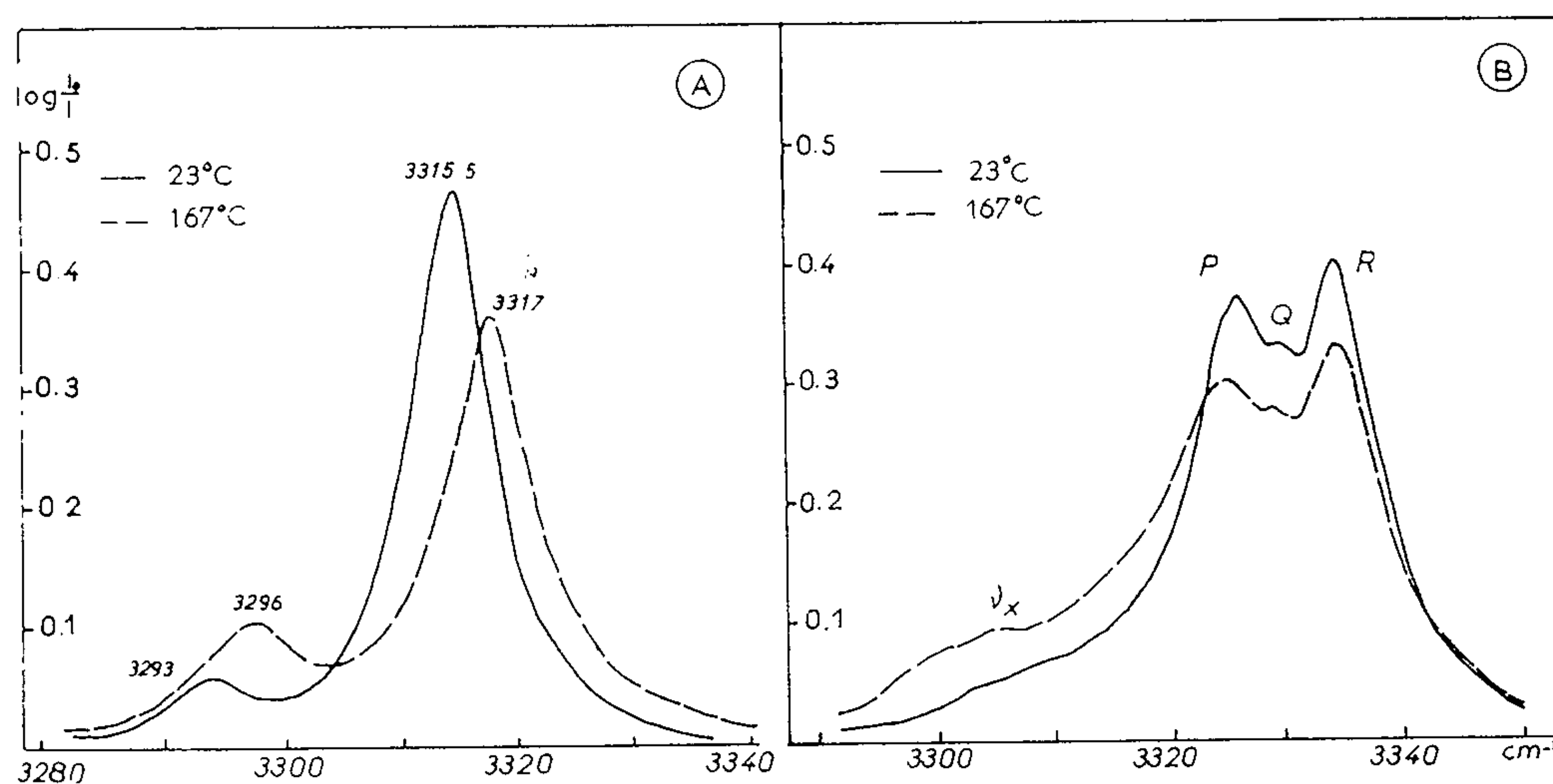
(*) Séance du 26 mars 1962.

(*Institut de l'Énergie solaire de l'Université d'Alger.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectre infrarouge des vibrations $\nu_{\equiv CH}$ et $\nu_{\equiv CD}$ des alcynes-1 et des deutério-1-alcynes-1. Existence d'une transition chaude.* Note (*) de MM. **Pham-Van-Huong** et **Jean Lascombe**, présentée par M. Jean Lecomte.

Le spectre infrarouge des alcynes-1 en solution diluée présente, vers 3 300 cm⁻¹, une forte bande caractéristique de la vibration de valence $\nu_{\equiv CH}$ acétylénique accompagnée habituellement vers les basses fréquences, d'une seconde absorption ν_x de faible intensité (1), (2), (3). On a proposé d'attribuer cette dernière, soit à une transition chaude (2), soit à une harmonique ou à une combinaison (3). Les résultats, que nous avons obtenus, permettent d'élucider ce problème.

Pour le propyne, le butyne-1, l'hexyne-1, l'heptyne-1 et l'octyne-1, en solution dans le tétrachlorure de carbone, les deux bandes apparaissent distantes de 19 cm⁻¹; leur rapport d'intensité $I_x/I_{\equiv CH}$ à la température ordinaire est toujours égal à 0,12. Les interactions moléculaires en solution les affectent de façon identique, de sorte que leur écart et leur intensité relative restent les mêmes quel que soit le solvant (tableau I). Pour le deutério-1-heptyne-1, on retrouve, vers 2 600 cm⁻¹, un spectre analogue



Effet de température sur la vibration $\nu_{\equiv CH}$ de l'heptyne-1.
a, solution dans CCl_4 (cell. étanche); *b*, état gazeux.
Spectromètre P. E. 112 G, fente spectrale inférieure à 1 cm⁻¹.

à celui du composé léger vers 3 300 cm⁻¹ : mais la différence des fréquences est seulement de 14 cm⁻¹ et le rapport $I'_x/I_{\equiv CD}$ atteint une valeur de 0,18 (tableau II). Une variation de température modifie l'intensité relative des deux bandes pour le composé hydrogéné comme pour le composé deutérié

(tableau III, *fig. a*). Enfin le spectre de tous les alcynes-1, à l'état gazeux, présente une bande principale de structure PQR, et une seconde bande, vers les basses fréquences, plus apparente à haute température (*fig. b*).

L'ensemble de ces résultats conduit à rejeter l'hypothèse d'une combinaison et à retenir celle d'une transition partant du premier niveau excité de la vibration de déformation $\delta_{\equiv CH}$ ou $\delta_{\equiv CD}$:

$$\nu_x = \nu_{\equiv CH} + \delta_{\equiv CH} - \delta_{\equiv CH},$$
$$\nu'_x = \nu_{\equiv C} + \delta'_{\equiv CD} - \delta_{\equiv C}.$$

Le calcul des distributions thermiques confirme cette attribution (tableau III).

Nos résultats sont à rapprocher de ceux obtenus dans l'analyse des spectres infrarouges et Raman de l'acétylène ([4]) et de l'acide cyanhydrique D—C≡N ([5]).

TABLEAU I.

Fréquences $\nu_{\equiv CH}$ du propyne dans divers solvants.

Solvants.	$\nu_{\equiv CH}$ (cm⁻¹).	ν_x (cm⁻¹).	$\nu_{\equiv CH} - \nu_x$ (cm⁻¹).	$\frac{I_x}{I_{\equiv CH}}$.
Fréon 112	3 319 ± 1	3 300	19	0,12
Hexane	3 320,5 ± 1	3 300,5 ± 1	19,5	0,12
Cyclohexane	3 318,5 ± 1	3 298 ± 1	19,5	0,12
CCl_4	3 316 ± 1	3 296,5 ± 1	19,5	0,12
CS_2	3 311 ± 1	3 291,5 ± 1	19,5	0,12
CH_2Cl_2	3 306 ± 1	3 288 ± 1	18	0,11
CH_2Br_2	3 301 ± 1	3 281 ± 2	20	0,13
CH_2I_2	3 249,5 ± 1	3 274 ± 2	19,5	0,13
$CHCl_3$	3 309 ± 1	3 290 ± 2	19	0,12
$CHBr_3$	3 302,5 ± 1	3 284 ± 2	18,5	0,13
Dibutyléther	3 318 ± 1	3 299 ± 2	19	0,13
n-triéthylamine	3 319 ± 1	3 300 ± 2	19	0,14

TABLEAU II.

Fréquences $\nu_{\equiv CD}$ du deutério-1-heptyne-1 dans divers solvants.

Solvants.	$\nu_{\equiv CD}$ (cm⁻¹).	ν'_x (cm⁻¹).	$\nu_{\equiv CD} - \nu'_x$ (cm⁻¹).	$\frac{I_x}{I_{\equiv CD}}$.
Hexane	2 599	2 584	15	0,18
Cyclohexane	2 599	2 585	14	0,19
CCl_4	2 598	2 584	14	0,18
CS_2	2 595	2 580	15	0,18
CH_2Cl_2	2 592	2 578	14	0,20
CH_2Br_2	2 588	2 573	15	0,19
CH_3NO_2	2 588	2 573	15	0,18
Iodobenzène	2 588	2 573	15	0,20
Dibutyléther	2 598	2 584	14	0,20
n-triéthylamine	2 600	2 586	14	–

TABLEAU III.

Rapport d'intensité $\frac{I_x}{I_{\equiv CH}}$ *à différentes températures.*

Températures (°K).	Solutions solutés.	Solutions solvants.	$\frac{I_x}{I_{\equiv CH}}$ calc. (*).	$\frac{I_x}{I_{\equiv CH}}$ exp.
298...........	Heptyne-1	CCl_4	0,10	0,12 ± 0,03
298...........	Deutério-1-heptyne-1	CCl_4	0,18	0,18 ± 0,02
440...........	Heptyne-1	CCl_4	0,32	0,30 ± 0,03
203...........	»	CS_2	0,01	Négligeable
203...........	Deutério-1-heptyne-1	CS_2	0,02	0,02

(*) Valeurs calculées en utilisant les fréquences $\delta_{\equiv CH}$ = 630 cm⁻¹ et $\delta_{\equiv CD}$ = 492 cm⁻¹ mesurées dans le sulfure de carbone.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) M.-L. JOSIEN, PHAM VAN HUONG et J. LASCOMBE, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1379; PHAM VAN HUONG, J. LASCOMBE et M.-L. JOSIEN, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 694; R. WEST et C. S. KRAIHANZEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 765; B. WOJTKOWIAK et R. ROMANET, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3980.

(2) M.-L. JOSIEN, J. LASCOMBE et PHAM VAN HUONG, *Congrès du G. A. M. S.*, Paris, juin 1960 (sous presse).

(3) R. A. NYQUIST et W. J. POTTS, *Spectrochim. Acta*, 16, 1960, p. 419.

(4) E. K. PLYLER et coll., *J. Opt. Soc. Amer.*, 51, 1961, p. 1219; H. L. WELSH et coll., *Canad. J. Phys.*, 34, 1956, p. 1425; T. YOSHINO et H. J. BERNSTEIN, *Spectrochim. Acta*, 14, 1959, p. 127.

(5) P. B. CHECKLAND et H. W. THOMPSON, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 1.

(*Laboratoire de Spectroscopie infrarouge,*
Faculté des Sciences de Bordeaux-Talence.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude de la distribution des espacements et des largeurs neutroniques réduites des niveaux du rhodium 104 obtenus par l'interaction de neutrons lents avec le rhodium 103.* Note (*) de MM. **Pierre Ribon, André Michaudon** et **Ziwan Dimitrijevic**, présentée par M. Francis Perrin.

Les premiers résultats de l'analyse de la section efficace totale du ^{103}Rh jusqu'à 370 eV donnent une valeur de la fonction densité $S_0 = (0,5 \pm 0,1).10^{-4}$, et indiquent que plus de la moitié des 22 résonances étudiées seraient dues à des ondes *p*. Par contre, la distribution des espacements étudiés jusqu'à 800 eV est assez voisine d'une loi de Wigner à deux populations.

Introduction. — La présente Note donne les premiers résultats de l'analyse de la section efficace totale du ^{103}Rh mesurée entre 4 eV et 11 keV. La mesure a été faite par temps de vol en utilisant l'accélérateur linéaire de Saclay comme source pulsée de neutrons. Les conditions expérimentales, la description de l'appareillage et les méthodes de dépouillement des résultats ont été déjà publiées [1], [2].

Nous croyons identifier presque toutes les résonances jusqu'à 800 eV, c'est pourquoi nous limitons pour l'instant nos études à cette énergie. Au-delà, la distribution des niveaux en fonction de l'énergie montre qu'on commence à en perdre systématiquement par suite d'un manque de statistique et de l'élargissement de la fonction de résolution.

Distribution des espacements. — La distribution des espacements (*fig.* 1) des 47 premières résonances se rapproche plus d'une loi de Wigner à deux populations (dans le rapport 1 à 3), que de la loi exponentielle, alors que l'existence très probable de niveaux *p* venant ajouter trois populations devrait rapprocher l'histogramme de la loi exponentielle.

Distribution des Γ_n^0. — La figure 2 représente la distribution des largeurs neutroniques réduites Γ_n^0. Nous avons également porté la loi de Porter et Thomas représentant le mieux la distribution; il y a un excès de faibles valeurs de Γ_n^0, pouvant être interprété comme une contribution de résonance *p* [3], [4]. Il y a un assez bon accord si l'on suppose que 12 des 22 résonances étudiées sont dues à des ondes *s*, les 10 autres à des *p* ($\overline{\Gamma}_n^0 = 0,0025$ correspond à $S_0 = 0,45.10^{-4}$).

Fonction densité pour les résonances s et p. — La figure 2 représente $\Sigma_0^E \Gamma_n^0$ (eV$^{1/2}$) en fonction de E (eV) pour toutes les résonances, c'est-à-dire y compris celles que nous supposons être dues à des ondes *p*. Les Γ_n^0 des résonances *p* étant faibles, leur contribution peut-être considérée comme négligeable.

Nous trouvons $S_0 = \langle \Gamma_n^0 \rangle / \overline{D} = (0,5 \pm 0,1).10^{-4}$, valeur en meilleur accord avec les valeurs théoriques déduites du modèle optique que les évaluations précédentes.

Cela semble dû au fait que les neuf premières résonances ont de faibles valeurs de Γ_n^0, desquelles on pourrait déduire une valeur de $S_0 = 0{,}1 . 10^{-4}$. Cela n'est très probablement qu'une question de statistique, mais il est à noter qu'un cas semblable se produit pour le ^{93}Nb (4).

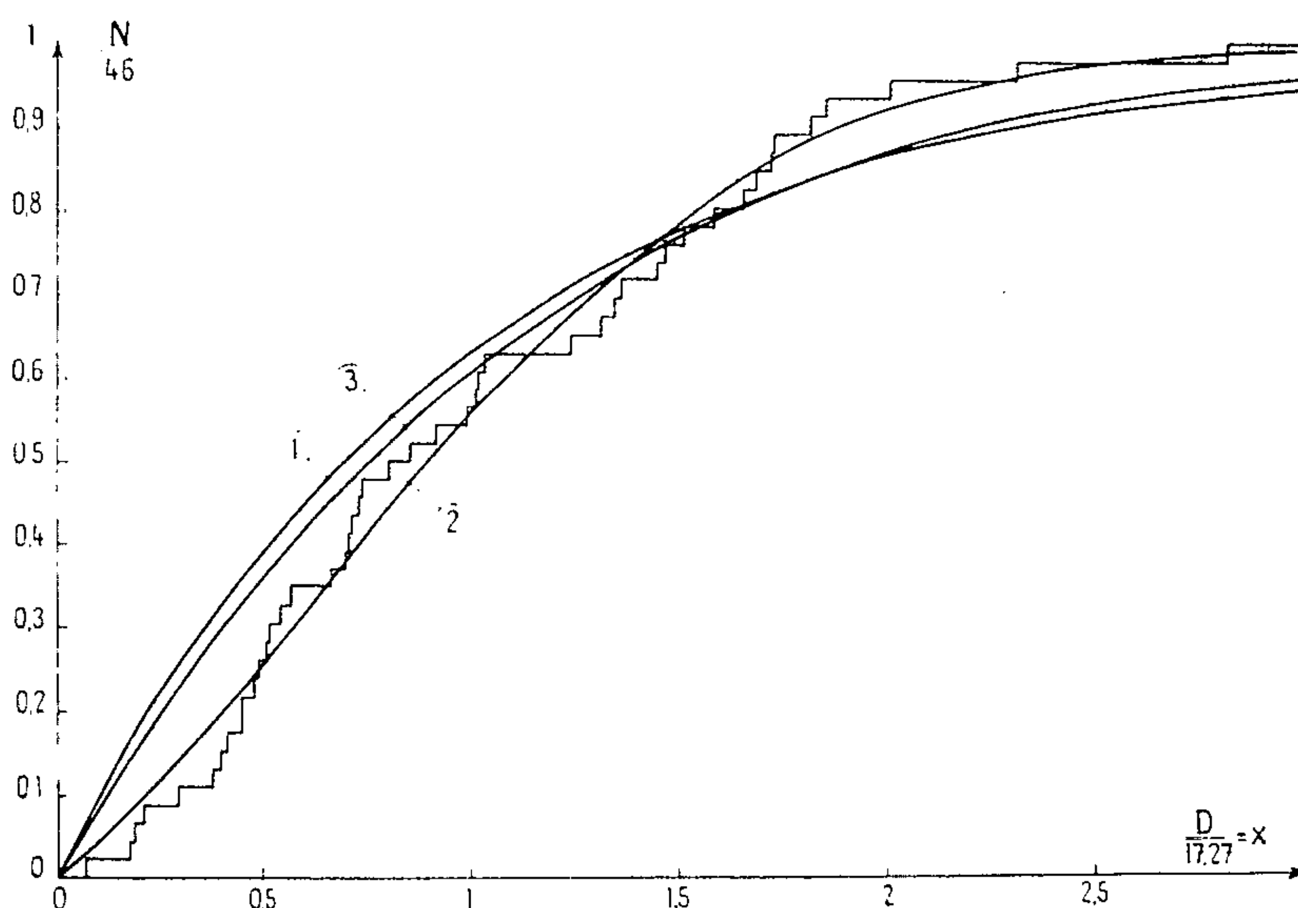


Fig. 1. — Distribution des espacements $N/46 = f(D/17{,}27)$.
N, nombre de niveaux pour lesquels $X > D/\overline{D}$.
(1) Loi exponentielle.
(2) Loi de Wigner. Deux populations (rapport 1 à 3).
(3) Mélange des lois (1) et (2) à populations égales.

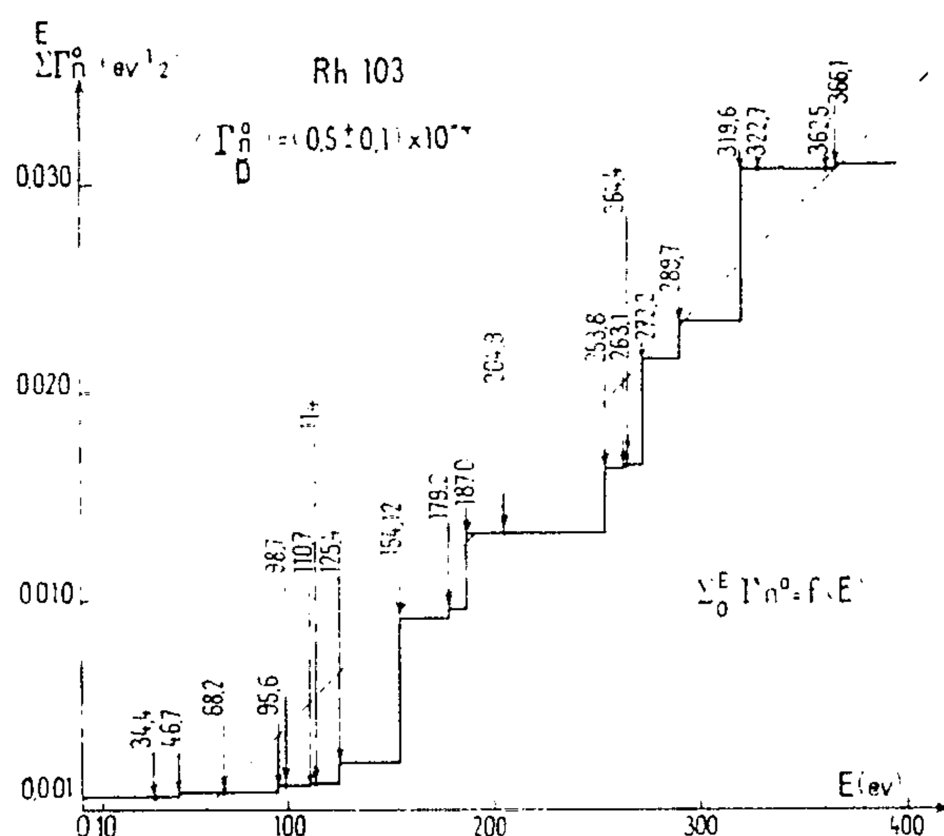


Fig. 2.

Si nous pouvons identifier avec certitude les grandes résonances *s*, il n'en est pas de même pour les petites, ainsi que pour toutes les résonances *p*. On peut néanmoins essayer d'évaluer une valeur de la fonction densité pour ces résonances; on trouve, à un facteur 2 près : $S_1 = 4 . 10^{-4}$.

L'étude de la distribution des Γ_n^1 pour ces 10 résonances supposées *p* indique qu'il y aurait un grand manque de petits niveaux non identifiés, de l'ordre d'une douzaine.

Conclusion. — La distribution des largeurs neutroniques réduites semble montrer l'existence de deux populations de résonances ayant des Γ_n^0 très différents, la population de petits Γ_n^0 pouvant être interprétée comme étant due à des ondes *p*.

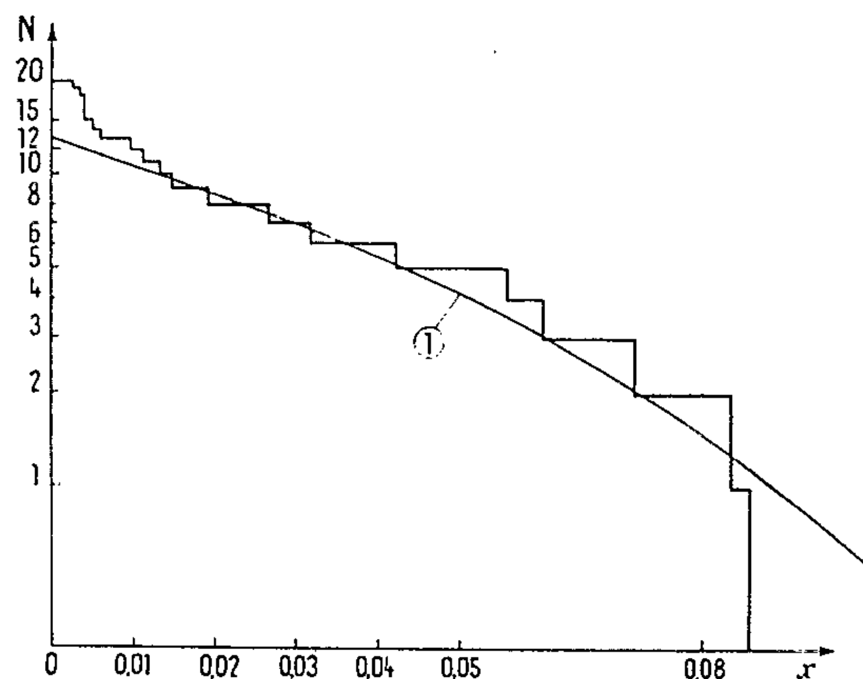


Fig. 3. — Distribution des largeurs neutroniques réduites Γ_n^0.
N, nombre de niveaux pour lesquels $\sqrt{\Gamma_n^0} > x$.
$\bar{\Gamma}_n^0$, largeur neutronique réduite moyenne = 0,0025 $eV^{1/2}$ ($S_0 = 0,45.10^{-4}$).
(1) Loi de Porter et Thomas ($\nu = 1$) pour $\bar{\Gamma}_n^0 = 0,0025$, 13 niveaux.

Néanmoins, la distribution des espacements est compatible avec l'existence de seulement deux populations principales indépendantes suivant la loi de Wigner. Dans la mesure où ils sont significatifs, ces deux résultats semblent en contradiction (en admettant que $\bar{\Gamma}_n^0$ est le même pour les deux états de spin du noyau composé).

Des mesures sont en cours pour préciser la statistique, et essayer d'identifier de petites résonances; des mesures préliminaires, en détectant les γ de capture du ^{103}Rh, indiquent la présence possible de résonances à 200, 231, 241 et 281 eV. De plus, nous espérons lever le doute sur les populations par des mesures de diffusion.

(1) P. Ribon et coll., Étude par temps de vol des résonances neutroniques du Rhodium 103 entre 4 eV et 10 keV (*J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 708).

(2) P. Ribon et coll., *High resolution total cross section measurements* (Symposium on Neutron Time of Flight Methods, Saclay, 24-27 juillet 1961).

(3) A. Michaudon et coll., *An example of the handling of time of flight data* [même Symposium que (2)].

(4) J. L. Rosen et coll., Columbia University, Progress Report CU (PNPL), p. 199.

(5) A. Saplakoglu et coll., *Properties of s wave and p wave neutron resonances in Niobium* (*Phys, Review*, 109, 1958, p. 1258).

(*Section Autonome de Mesures neutroniques fondamentales, Centre d'Études nucléaires de Saclay.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Émission de noyaux de béryllium 8 produits dans les interactions de protons de 25 GeV avec les noyaux lourds de l'émulsion ionographique.* Note (*) de MM. **Germain Baumann**, **Henri Braun** et **Pierre Cüer**, présentée par M. Francis Perrin.

Les distributions angulaires et en énergie de 510 noyaux de ^8Be émis sous forme de deux particules α en corrélation dans les étoiles produites par des protons de 25 GeV, sont données. La comparaison des résultats avec la théorie de l'évaporation montre comme pour ^8Li que les fragments de grande énergie sont en excès.

Au cours du dépouillement de 48 000 étoiles dues à des protons de 25 GeV, nous en avons trouvé 510 avec émission d'un noyau ^8Be dans l'état fondamental sur 1 600 étoiles retenues avec émission de deux ^4_2He. La vie moyenne très courte ($T < 10^{-16}$ s) du ^8Be a pour conséquence, que celui-ci est émis sous forme d'une paire de particules α suivant la réaction $^8Be \rightarrow {}^4He + {}^4He + Q$. Les deux particules α, en étroite corrélation angulaire, sont liées par la relation

$$\cos\theta = \frac{\frac{E_1 + E_2}{2} - Q}{\sqrt{E_1 E_2}}, \qquad \text{avec} \quad Q = 0.094 \text{ MeV}.$$

Nous nous sommes limités au niveau fondamental du ^8Be pour limiter les pertes dues au dépouillement. Les niveaux excités sont en effet trop larges pour permettre une identification sûre du ^8Be initial. En plus, pour les énergies d'émission faibles, l'angle entre les deux α serait trop grand pour les reconnaître comme paire.

- DISTRIBUTION EN ENERGIE ^8Be -

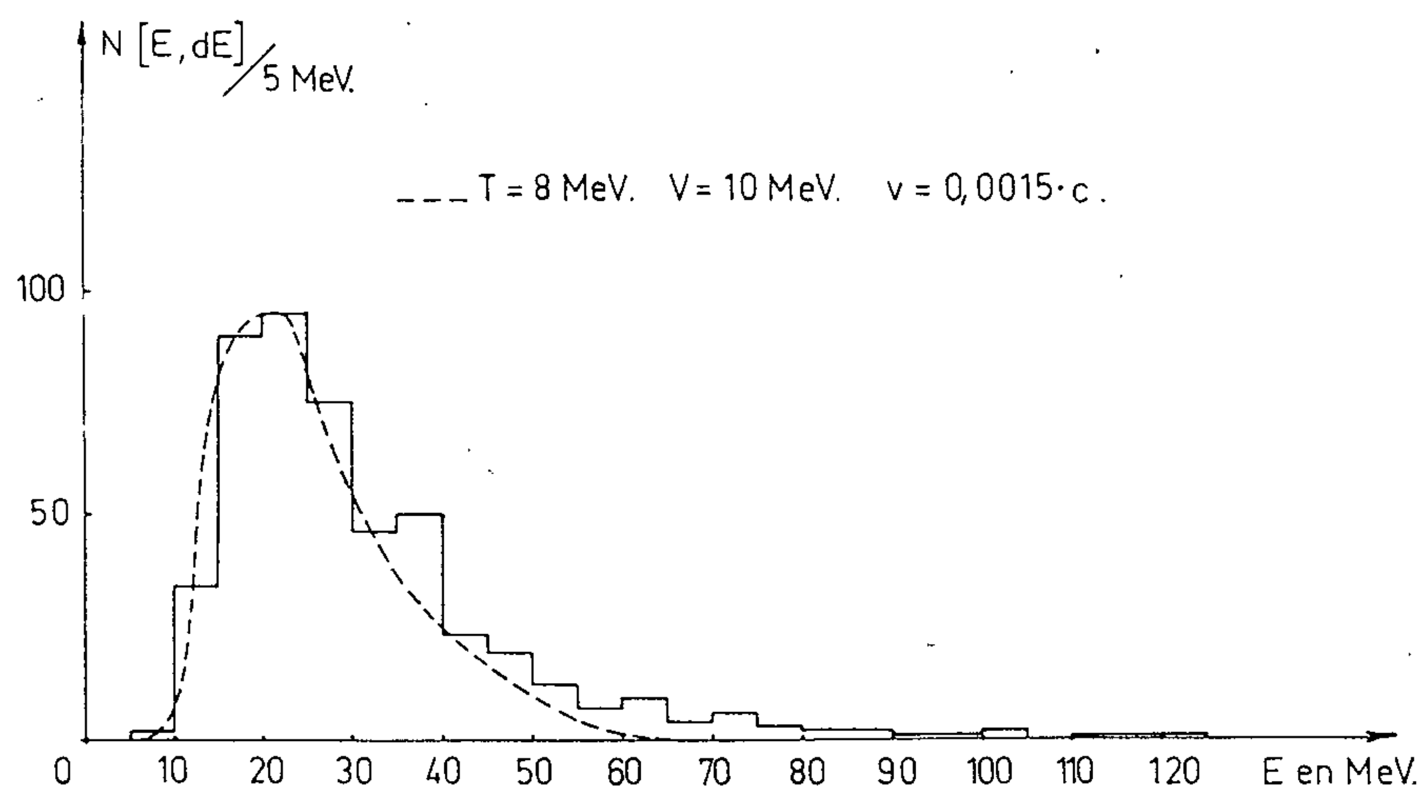


Fig. 1.

Les particules α sont identifiées par la mesure fine des largeurs et par des méthodes de comptage lacunes-grains.

90 % des ^{8}Be sont émis de noyaux lourds ($N_b + N_g > 7$) et nos statistiques ne portent que sur ces cas.

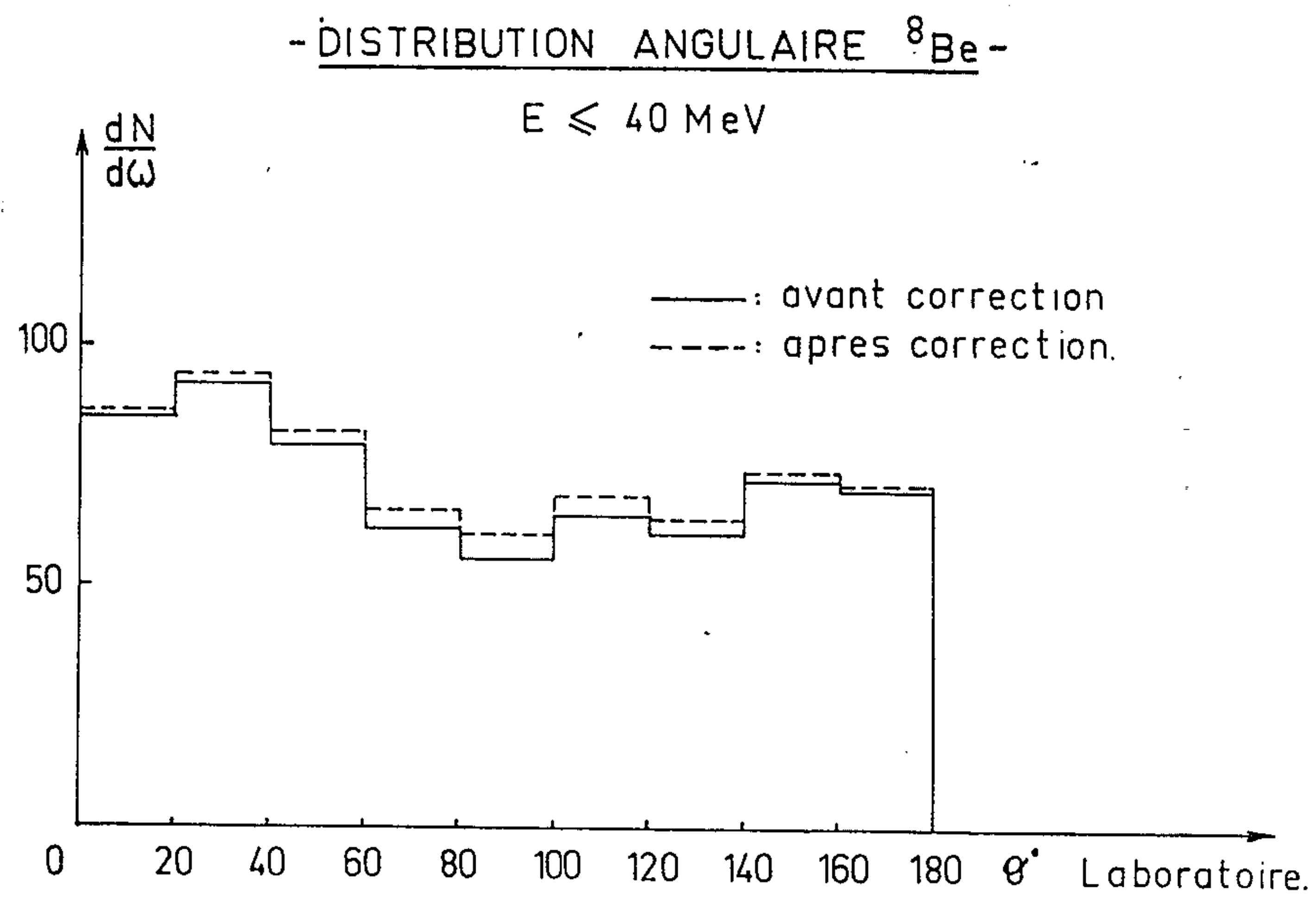


Fig. 2.

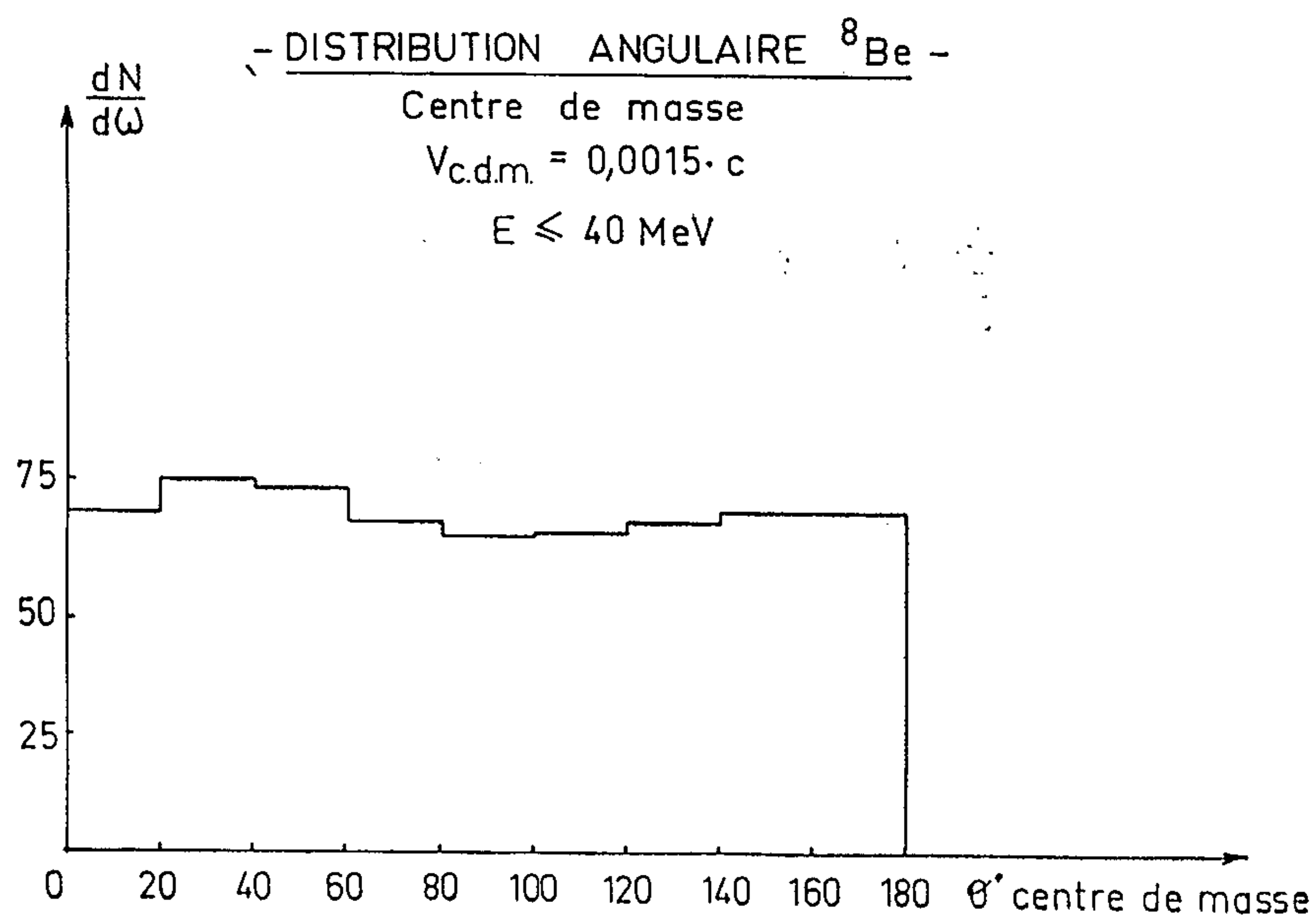


Fig. 3.

La distribution en énergie est en accord avec les prévisions de l'évaporation jusqu'aux énergies d'environ 40 MeV (*fig.* 1). Les paramètres de la courbe théorique sont semblables aux courbes de ^{8}Li, sauf pour la

barrière de potentiel V = 10 MeV qui est plus élevée. Le maximum de l'énergie, situé vers 15 MeV pour ^{8}Li, se situe vers 20 MeV pour le ^{8}Be.

La distribution angulaire pour les fragments d'énergie inférieure à 40 MeV est isotrope dans le centre de masse : ils se comportent donc

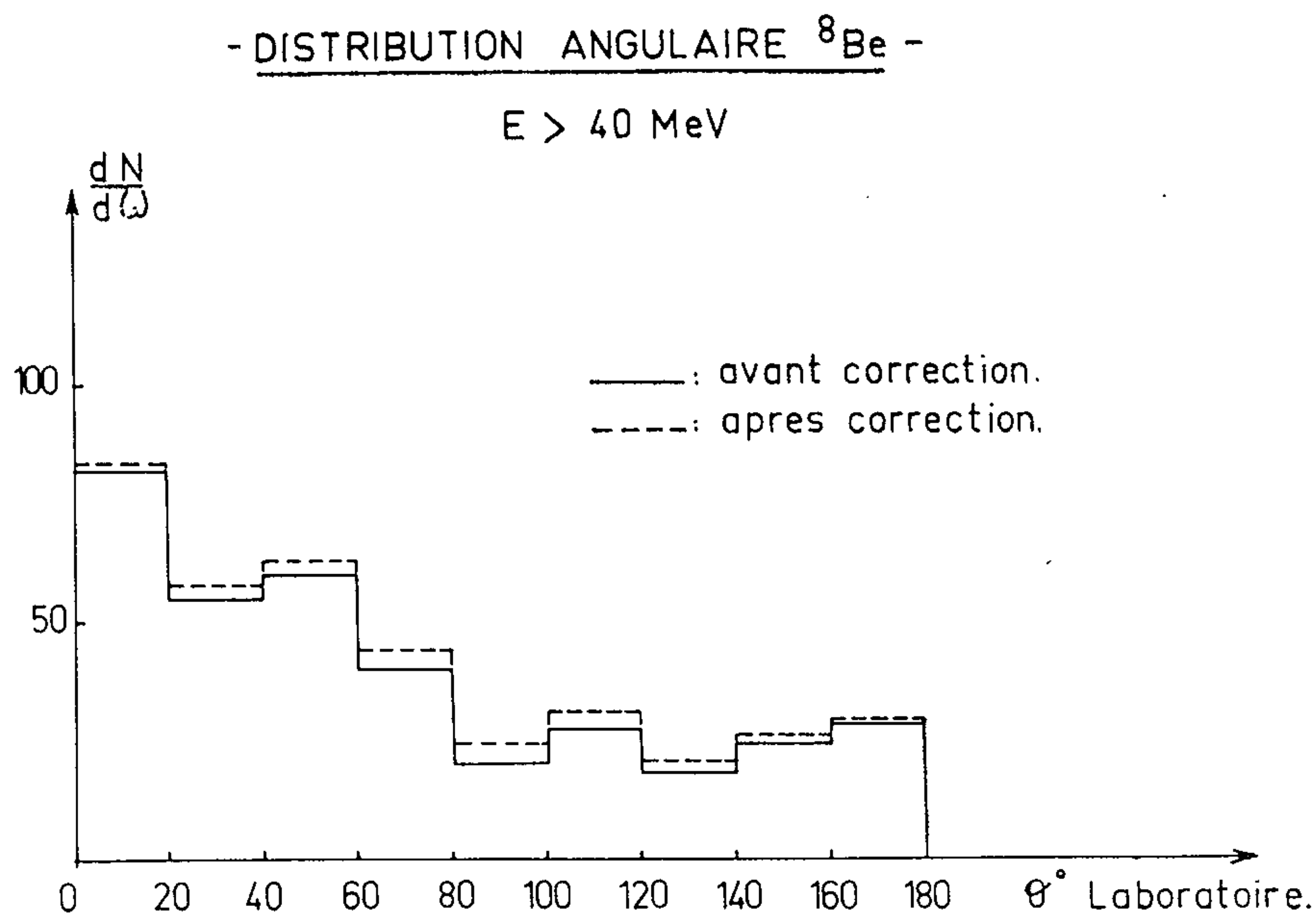


Fig. 4.

comme le prévoit l'évaporation (*fig.* 2 et 3). Pour les fragments énergétiques, nous avons une forte émission vers l'avant, non entièrement explicable par l'évaporation (*fig.* 4).

Les mécanismes d'émission semblent être identiques pour les noyaux ^{8}Li et les noyaux ^{8}Be, sauf que la grande proportion du ^{8}Be émis pourrait être en corrélation avec notre hypothèse de sous-structures α transitoires.

(*) Séance du 26 mars 1962.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mécanisme et données thermodynamiques sur la dismutation de quelques oxydes de manganèse.* Note (*) de MM. **Jean Brenet**, **Gérard Coeffier** et **Jean-Paul Gabano**, présentée par M. Louis de Broglie.

On détermine des données thermodynamiques relatives à la dismutation d'oxydes de manganèse, en précisant le mécanisme de formation des bioxydes non stœchiométriques, leur formation pouvant d'ailleurs être le résultat d'un processus très général de fixation de groupes acides OH.

La réaction bien connue de dismutation du sesquioxyde Mn_2O_3 en bioxyde s'écrit généralement :



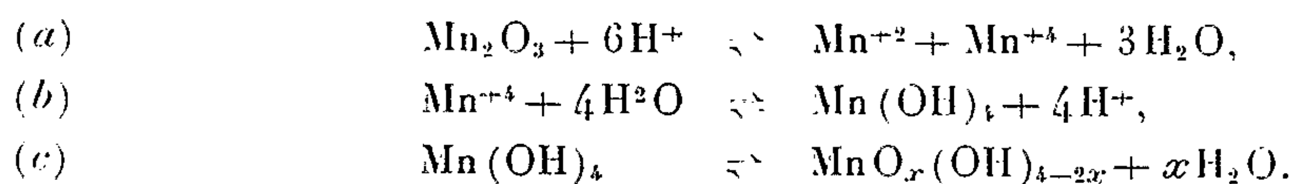
$$Mn_2O_3 + 2H^+ \rightarrow Mn^{++} + MnO_2 + H_2O.$$

Cette réaction s'effectue à chaud en milieu acide. Les bioxydes obtenus, dits γ, ρ, α, n'étant pas stœchiométriques, l'un de nous (1) a étudié leurs propriétés physicochimiques et déterminé leur potentiel chimique standard en fonction de leur degré d'oxydation x. Leur formule peut s'écrire $MnO_x(OH)_{4-2x}$ d'après des résultats antérieurs (2). La dismutation semble donc plutôt correspondre à la réaction suivante :



$$Mn_2O_3 + 2H^+ \rightarrow Mn^{++} + MnO_x(OH)_{4-2x} + (x-1)H_2O.$$

En fait, cette réaction globale est probablement complexe. Par analogie avec le processus de dismutation de Pb_3O_4 étudié antérieurement (3), nous avons envisagé les réactions ci-dessous :



(*a*) $$Mn_2O_3 + 6H^+ \rightleftharpoons Mn^{+2} + Mn^{+4} + 3H_2O,$$

(*b*) $$Mn^{+4} + 4H^2O \rightleftharpoons Mn(OH)_4 + 4H^+,$$

(*c*) $$Mn(OH)_4 \rightleftharpoons MnO_x(OH)_{4-2x} + xH_2O.$$

En tenant compte des valeurs données par Latimer (4), K. J. Vetter et Manecke (5) ainsi que celles obtenues par J. P. Gabano (1), nous avons calculé les constantes d'équilibre des réactions (*a*), (*b*), (*c*). Nous avons également calculé les enthalpies moyennes de ces réactions ainsi que celles des constituants proposés dans nos hypothèses. Nous avons été amené à certaines approximations telle que l'invariance des potentiels chimiques standard μ_0 et des enthalpies de réaction dans l'intervalle 25-85°C.

Les données numériques utilisées (4), (5) sont consignées dans le tableau I.

Tableau I.

	ΔH_0 (cal).	μ_0 (cal).
H_2O	— 68 317	— 56 690
MnO_2	—124 400	—111 100
Mn_2O_3	—232 100	—212 300
Mn^{+2}	— 53 300	— 54 400
Mn^{+3}	— 27 000	{ — 19 600 — 20 100
Mn^{+4}	+ 32 000	+ 18 000

Nous avons par ailleurs déterminé d'après les résultats obtenus par J. P. Gabano ([1]) les valeurs données dans le tableau II :

TABLEAU II.

	ΔH_0.	μ_0.
$Mn(OH)_4$	$-239\,500$	$-207\,000$
$MnO_x(OH)_{4-2x}$	$59\,600x - 239\,500$	$48\,000x - 207\,000$

Ceci nous conduit au calcul des enthalpies et constantes d'équilibre des réactions (*a*), (*b*), (*c*) (tableau III).

TABLEAU III.

	Réactions		
	a.	*b*.	*c*.
$\log K_{298}$	$-4,29$	$-1,27$	$6,38\,x$
$\log K_{358}$	$-3,57$	$-1,07$	$5,31\,x$
ΔH_{298}^{358}	$+5\,800$ cal	$+1\,750$ cal	$-8\,700\,x$

Ces résultats nous montrent que les réactions (*a*) et (*b*) sont *endothermiques*, ce qui est conforme aux faits expérimentaux. D'autre part, la vitesse de dismutation est réglée par celle des réactions (*a*) et (*b*) dont les constantes d'équilibre sont relativement faibles, alors que la réaction (*c*) est pratiquement instantanée. La durée de vie du composé hypothétique $Mn(OH)_4$ est en effet très brève comme l'indique la valeur élevée de la constante d'équilibre de la réaction (*c*) ainsi que celle de son potentiel chimique standard (—207 kcal). Enfin, la réaction (*c*) est exothermique, contrairement aux réactions (*a*) et (*b*).

Les valeurs du potentiel chimique standard du bioxyde $MnO_x(OH)_{4-2x}$ et de l'enthalpie de la réaction de dismutation sont évidemment fonction du degré d'oxydation x. [Les valeurs relatives à $Mn(OH)_4$ correspondent d'ailleurs à l'extrapolation pour $x = 0$.] Ceci permet d'envisager la raison profonde de la formation de tels bioxydes dans ces dismutations ou dans leur obtention par oxydation anodique. Dans ce dernier cas, on peut en effet estimer que nous sommes en présence des seules réactions (*b*) et (*c*), les ions Mn^{+4} résultant de l'oxydation des ions Mn^{+2}. Par ailleurs, il est bien connu que dans ce processus d'oxydation anodique, la solution de sel manganeux électrolysée tend à s'acidifier de plus en plus, ce qui est conforme à la réaction (*b*).

Enfin, on peut envisager le cas de dismutation portant non seulement sur Mn_2O_3 mais aussi sur Mn_3O_4 par des calculs analogues.

Ceci nous montre bien alors que la formation de tels bioxydes relève, quel que soit le processus physicochimique employé, de mêmes mécanismes fondamentaux conduisant à la fixation de groupes acides OH dans le réseau.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) J.-P. GABANO, *Thèse*, Strasbourg, mai 1962 (sous presse).

(2) J.-P. BRENET, GABANO et SEIGNEURIN, *Congrès de l'I.U.P.A.C.*, 1957, Sédès, 1958, p. 57.

(3) G. PERRAULT et J. BRENET, *Electroch. Ac.*, 5, 1961, p. 13-27.

(4) W. LATIMER, *Oxydation states of the Elements*, Prentice Hall Inc., 1952.

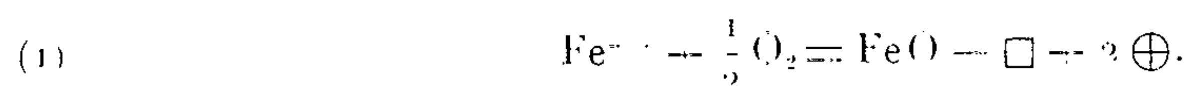
(5) K. J. VETTER et G. MANECKE, *Z. physik. Chem.*, 195, 1950, p. 337.

(Laboratoire de Chimie physique du Corps solide et d'Électrochimie Faculté des Sciences, Université de Strasbourg.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'application de la théorie de C. Wagner à la wüstite solide.* Note de MM. **Paul Raccah** et **Pierre Vallet**, présentée par M. Paul Pascal.

Dans une Note récente [1], nous avons montré que la wüstite solide se comporte comme une solution solide strictement régulière de fer et d'oxygène, sans nous référer explicitement à la Thermodynamique statistique ou au « modèle » correspondant à cette propriété.

Nous nous proposons maintenant d'examiner les propriétés de la wüstite solide à la lumière de la théorie très générale de C. Wagner [2], à la suite de nombreux auteurs [3], [4], [5]. Comme eux, nous admettrons que les écarts à la stœchiométrie sont dus à deux imperfections du réseau qui se compensent électriquement : les lacunes d'ions Fe^{++} (notées $\square$) et les défauts en électrons (notés $\oplus$). Nous admettrons également l'existence de l'équilibre suivant :



$$(1) \qquad Fe^{++} + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons FeO + \square + 2\oplus.$$

Si l'on applique la loi d'action de masse à l'équilibre ci-dessus à la température absolue T, en admettant que l'activité des ions Fe^{++} et celle de l'oxyde ferreux FeO sont égales à l'unité, il vient

$$(2) \qquad K = \frac{(\square).(\oplus)^2}{\sqrt{p'}} = \gamma_\square \gamma_\oplus^2 \frac{|\square|.|\oplus|^2}{\sqrt{p'}}.$$

Dans cette équation, les parenthèses désignent l'activité, les symboles entre barres verticales la concentration et γ le coefficient d'activité des lacunes correspondantes; p' représente la pression de l'oxygène à l'équilibre.

Il est commode ici de représenter la composition de la wüstite solide par la formule $Fe_{1-y}O$ et de mesurer la concentration des lacunes d'ions Fe^{++} par le déficit en fer y. D'autre part, la neutralité électrique du réseau exige que

$$(3) \qquad |\oplus| = 2|\square| = 2y,$$

de sorte que l'équation (2) devient

$$(4) \qquad K = \frac{4y^3}{\sqrt{p'}} \gamma_\square \gamma_\oplus^2.$$

Les auteurs précités ont généralement admis que la solution solide des lacunes d'ions Fe^{++} et d'électrons dans le réseau d'oxyde ferreux FeO est idéale. Or, en utilisant les résultats de divers auteurs et les nôtres (encore inédits), nous avons constaté que log K varie à une température donnée : il passe par un maximum pour une valeur particulière y_m de y

et les variations observées de part et d'autre de ce maximum sont très supérieures aux erreurs expérimentales. L'hypothèse envisagée n'est qu'une toute première approximation.

Toutefois, il semble actuellement impossible de déterminer individuellement les deux coefficients d'activité figurant dans l'équation (4), aussi peut-on essayer de calculer un coefficient d'activité moyen γ satisfaisant à l'équation de définition suivante :

$$\gamma^3 = \gamma_{\square}\gamma_{\oplus}^2. \tag{5}$$

L'équation (4) prend alors la forme suivante :

$$K = \frac{4y^3}{\sqrt{p'}}\gamma^3 \tag{6}$$

ou encore, sous forme logarithmique :

$$\log K = \log 4 + 3\log y + 3\log\gamma - \frac{1}{2}\log p'. \tag{7}$$

A une température donnée, log K varie peu au voisinage du maximum et il est logique de prendre pour état de référence du système celui qui correspond au maximum de log K pour lequel $y = y_m$ et $\gamma = 1$ (ou $\log\gamma = 0$).

On peut déterminer y_m en annulant la dérivée de log K par rapport à y, à une température T donnée. On utilise la relation

$$x = A\log p' + B \tag{8}$$

donnée antérieurement ([11]) dans laquelle A et B sont deux constantes à la température T et $x = 1/(1-y)$. On trouve alors, tous calculs faits, que y_m est l'unique racine inférieure à l'unité (et, par conséquent, physiquement acceptable) de l'équation suivante :

$$y^2 - \left(2 + \frac{2,303}{6A}\right)y + 1 = 0. \tag{9}$$

Cette équation permet de calculer y_m à une température quelconque, grâce à la relation déjà donnée ([10]) : $A = 0,028\,17 + 19,62\,T^{-1}$. Nous avons ainsi trouvé que y_m obéit à la loi suivante :

$$y_m = -1,160 + 165,0\,T^{-1}. \tag{10}$$

L'erreur relative commise dans la détermination de y_m au moyen de cette équation est de l'ordre de 0,002.

A une température déterminée, connaissant y_m, on peut calculer la valeur correspondante p'_m de p' et, compte tenu de l'état de référence choisi (pour lequel $\log\gamma = 0$), la valeur de log K par l'équation suivante dérivant de l'équation (7) :

$$\log K = \log 4 + 3\log y_m - \frac{1}{2}\log p'_m. \tag{11}$$

On trouve ainsi que K varie avec la température selon l'équation

$$\log K = 7{,}000 + 14{,}48\,T^{-1}. \qquad (12)$$

Cette équation fournit log K avec une erreur relative voisine de 0,01.

En combinant les équations (7), (8) et (11), on parvient à l'équation suivante donnant le coefficient d'activité moyen des lacunes :

$$\log \gamma = -\log \frac{y}{y_m} - \frac{1}{2A}\left(\frac{1}{1-y} - \frac{1}{1-y_m}\right). \qquad (13)$$

Cette équation, très commode pour calculer log γ à une température donnée en fonction de y, ne permet pas de saisir directement le lien qui peut exister entre log γ et la composition du système. A cet effet, on peut développer log γ en série entière par rapport à la variable $u = 1 - (y/y_m)$ et l'on obtient le résultat suivant :

$$\log \gamma = a_2 u^2 + a_3 u^3 + \ldots + a_n u^n + \ldots \qquad (14)$$

Dans cette série, le coefficient d'indice n satisfait à la relation

$$a_n = \frac{1 + (-1)^n n f^n}{n}, \qquad (15)$$

avec $n \geq 2$ et en posant $f = y_m/(1 - y_m)$. Ces coefficients ne dépendent que de la température. Cette série est assez rapidement convergente dans le domaine d'existence de la wüstite. Aussi peut-on considérer la solution des lacunes d'ions Fe^{++} et d'électrons comme approximativement régulière bien que γ ne soit qu'un coefficient d'activité moyen et que la variable u, tout en étant une variable de composition, ne représente pas la fraction molaire des lacunes de l'un ou l'autre type.

Comme on pouvait s'y attendre, la conclusion n'est pas aussi nette que celle de notre précédente Note (1), mais la présente a l'avantage d'envisager la wüstite selon un modèle structural.

(1) P. RACCAH et P. VALLET, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1038.
(2) C. WAGNER, *Thermodynamics of alloys*, Addison Wesley Press, Cambridge, Mass., 1952.
(3) D. M. SMYTH, *J. Phys. Chem. solid*, 19, 1961, p. 167.
(4) K. HAUFFE et H. P. FEIFFER, *Z. Metallkunde*, 44, 1959, p. 27.
(5) H. J. ENGELL, *Arch. Eisenhüttenw.*, 28, n° 2, 1957.
(6) L. S. DARKEN et R. W. GURRY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 1398.
(7) L. HIMMEL, R. F. MEHL et C. E. BIRCHENALL, *J. Metals*, 4, 1953, p. 827.
(8) N. A. HOVGARD et P. N. JENSFELT, *Jerkontor. Ann.*, 140, 1956, p. 467.
(9) F. MARION, 1955 ou *Doc. Métall.*, n° 24, 1955.
(10) P. RACCAH et P. VALLET, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2682.

(*Département de Chimie physique de l'Institut de Recherches de la Sidérurgie, Saint-Germain-en-Laye, Seine-et-Oise* et *Laboratoire de Chimie minérale A de la Faculté des Sciences de Rennes, Ille-et-Villaine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sélectivité et ionophorèse des échangeurs d'ions.* Note de M. **Victor G. Austerweil**, présentée par M. Paul Pascal.

On a déjà préconisé de désigner la sélectivité des échangeurs d'ions par le quotient entre le rapport de deux ions en solution, avant et après leur passage à travers une masse d'échangeurs. On peut aussi déterminer cette sélectivité en se servant de l'*activité* de l'échangeur d'ions, c'est-à-dire en comparant les vitesses avec lesquelles sont atteints les équilibres d'échange, ou des coefficients de partage des deux ions en solutions différentes. A cet effet, on détermine, pour le même échangeur, séparément pour chaque ion en solution, la fonction du coefficient d'échange en corrélation du temps lorsque l'équilibre est atteint. On obtient ainsi, pour chaque ion séparément, une courbe; la superposition de ces deux courbes, aux points de début et de terminaison identiques mais de courbures différentes, permet d'exprimer la sélectivité de l'échangeur : soit par le quotient ou (la différence) du temps nécessaire pour atteindre le même équilibre, soit par le quotient (ou la différence) des deux équilibres atteints dans le même temps. Si a et a' sont les coefficients respectifs des deux ions en solution, donc, si $(1-a)/a$ est le coefficient de partage molaire entre échangeur et solution, on aura, comme activité de chaque ion :

$$A = f\,\frac{\dfrac{i-a}{a}}{t-t^0}, \qquad A' = f'\,\frac{\dfrac{1-a'}{a'}}{t'-t}$$

et en superposant ces deux courbes dans le même système de coordonnés on a ([8])

$$S = F\,\frac{A}{A'} = F\,\frac{\dfrac{1-a}{a}}{(t-t^0)} \Bigg/ \frac{\dfrac{1-a'}{a'}}{(t'-t^0)}$$

comme sélectivité S avec possibilité d'en déterminer un maximum à t' critique.

La donnée de sélectivité obtenue ainsi par deux séries d'essais indépendants n'est pas suffisamment exacte, car on n'a pas tenu compte lors de sa détermination, que, lors de la présence simultanée de deux ions en solution, il y a dès le début un résultat préférentiel pour le plus réactif des deux; il y a donc lieu d'employer un gros excès d'échangeur pour diminuer cet effet.

Par contre, si l'on fait passer par l'échangeur une solution d'ions contenant les deux ions, et en dosant les deux ions de l'effluant par de petites fractions égales de l'effluant et en portant les volumes en abscisses et

les teneurs en ions comme ordonnées, on obtiendra des courbes de variations simultanées des concentrations d'ions dans l'effluant; on aura ainsi des courbes du genre de courbes de Gauss; les ions ayant le coefficient d'échange inférieur sortant les premiers puisque moins bien retenus par l'échangeur. On a donc proposé, comme mesure de sélectivité, les distances ou les intersections de ces courbes les unes des autres ([1]). Une formule plus simpliste consiste à comparer les abscisses des deux sommets de ces courbes, pour obtenir la sélectivité; leurs ordonnées étant fonction des concentrations. Cette méthode donne des valeurs plus précises de sélectivité, mais n'est pas toujours suffisante, surtout dans le cas de deux ions de caractères chimiques rapprochés, les résultats étant souvent d'une différence peu importante.

On a tout de même pu déterminer par cette méthode, l'*influence*, entre autres, *de la chaleur* sur la sélectivité des échangeurs ([2]), ([3]). Mais il s'est trouvé que les échangeurs organiques, c'est-à-dire ceux généralement employés actuellement, sont trop instables à chaud pour permettre l'étude du paramètre *chaleur* ([6]) sur les sélectivités des échangeurs. On a de meilleurs résultats avec les nouveaux échangeurs minéraux ([6]). On aurait pu étudier dans les mêmes conditions l'effet des ultrasons comme paramètres influant sur la sélectivité des échangeurs, mais il y a des difficultés d'appareillage à cela.

Un nouveau paramètre d'un effet plus prononcé sur la sélectivité est l'*ionophorèse*. En faisant traverser une colonne d'échangeur à travers laquelle passe une solution ionisée échangeante, par un courant électrique, il a été trouvé ([5]) que si le sens du passage du courant est le même que la direction du passage de la solution échangeante, on influe positivement sur la vitesse de passage des cations échangeants. Mais ces essais effectués avec des échangeurs d'ions organiques actuels, qui sont des macromolécules à groupements polaires, n'ont donné que des résultats erratiques, comme il fallait s'y attendre. L'échangeur subit, en s'échauffant, d'une part l'effet de la détérioration par la chaleur, d'autre part il est partiellement décomposé par le courant électrique qui le traverse, pendant environ 1,8 à 2 % de sa capacité totale par hectowattheure de ce courant; des quantités non négligeables du groupement polaire, séparées de la macromolécule, se trouvent dans l'effluant. Par contre, si l'on soumet aux mêmes essais les échangeurs d'ions minéraux thermostables, par l'ionophorèse, on constate qu'il y a accélération du passage des cations traversant une colonne d'échangeurs dans le sens du passage du courant électrique, et il y a de ce fait une *sélectivité accrue* dans le sens des valeurs de la translation électrique (nombres de Hittorf). On constate un ralentissement de la sortie du même ion, si le courant électrique traversant la colonne change de direction. Ces résultats sont obtenus sans détérioration de l'échangeur, par la méthode de détermination des abscisses des sommets des courbes gaussiennes susvisées et la sensibilité, en ce qui concerne la sélectivité

des échangeurs, même pour des ions de caractères rapprochés, est nettement augmentée, puisque, surtout dans l'un des sens, pour la détermination de la sélectivité, on additionne deux valeurs : la sélectivité d'une part et la valeur de translation ionique d'autre part. On peut aussi combiner l'effet de la température à l'ionophorèse, puisque : 1° l'échangeur est thermostable ; 2° puisque la translation ionique s'augmente de 1,7 à 2,3 %/°C ([8]).

([1]) F. Glückauf, *Disc. Faraday Soc.*, 7, 1947, p. 154.
([2]) W. I. Narvik, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 690.
([3]) J. Martin, L. Parker et O. Tenn, *New York Acad. Sc. Proc.*, 29, n° 2, 1954, p. 132.
([4]) V. G. Austerweil, *Comptes rendus*, 247, 1956, p. 1728; 248, 1859, p. 1817.
([5]) W. Manneken, *Naturwissenschaften*, 39, 1952, p. 63.
([6]) V. C. Austerweil et R. Pallaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 1164.
([7]) Kohlrausch, *Z. Elektrochem.*, 8, 1902, p. 288 et 626.
([8]) V. G. Austerweil, *Industries agricoles et alimentaires*, 1953, p. 200-209.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouvelle interprétation de la courbe de dissociation de la gélatine.* Note (*) de M. **Serge Combet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse de la dissociation de la gélatine à la lumière des théories modernes des polyélectrolytes conduit à supposer une structure primaire de la chaîne polypeptidique où les résidus d'aminoacides à groupement latéral ionisables sont disposés en séquences homogènes.

Dans un polyacide dont tous les groupes ionisables sont du même type de constante de dissociation intrinsèque apparente k', le titrage par une base peut être représenté par l'équation générale

$$\text{(1)} \qquad \mathrm{pH} = pk' - \log\frac{\bar{h}}{m-\bar{h}} + \frac{0,4343}{\mathrm{kT}}\varphi,$$

m et $\bar{h}$ étant respectivement le nombre total de groupes et le nombre moyen de groupes dissociés par mole. Le symbole φ représente une fonction de la géométrie de la molécule, de la force ionique du milieu et de la charge moyenne $\bar{Z}$ ou du degré de dissociation α. En absence de combinaison des petits ions antagonistes du polyacide, on a d'ailleurs

$$\text{(2)} \qquad \bar{Z} = -m\alpha + (Z)_{\alpha=0},$$

$(Z)_{\alpha=0}$ étant nul pour un polyacide anionique et égal à m pour un polyacide cationique. Si l'on convient de désigner par K' la « constante » expérimentale apparente de dissociation selon $p\mathrm{K}' = \mathrm{pH} - \log(\alpha/1-\alpha)$, l'équation (1) devient

$$\text{(3)} \qquad p\mathrm{K}' = pk' + \frac{0,4343}{\mathrm{kT}}\varphi,$$

forme permettant l'étude expérimentale de φ.

Trois groupes de théories permettent le calcul de la fonction φ. La théorie simplifiée des protéines globulaires à charge superficielle uniforme ([1]), ([2]) prévoit une variation linéaire de φ avec $\bar{Z}$. Le second groupe ([3]) concerne des pelotes moléculaires à charge uniformément répartie le long de la chaîne : φ n'est plus fonction linéaire de $\bar{Z}$. Dans le troisième groupe [([4]) à ([7])], les charges sont localisées sur la chaîne et leurs interactions électrostatiques limitées aux charges immédiatement voisines : φ ne varie pas linéairement avec α, sauf si les interactions sont assez faibles. Dans les deux premiers groupes de théories, le $p\mathrm{K}'$ à $\alpha = 0$ est le pk' intrinsèque tandis que, dans le dernier, il est différent de pk' et généralement inférieur.

En considérant les protéines comme des polyacides particuliers, on a déjà montré ([8]) que dans le cas de la gélatine à la force ionique 0,5, φ est fonction linéaire de $\bar{Z}$ pour chaque classe de groupes, mais les $p\mathrm{K}'$ à $\alpha = 0$ sont différents des pk' intrinsèques : par exemple 4,28 au lieu de 4,60

prévu pour les groupes carboxyles. D'autre part la molécule est certainement sous forme de pelote statistique [9], [10]. Le troisième groupe de théories paraît donc à retenir. Mais pour un polyampholyte à n classes de groupes, dans le cas le plus général, $(pK' - pk')_j$ pour la classe j ne peut plus être uniquement fonction de α_j ni de $\overline{Z}$. Or l'expérience nous donne

$$(4) \qquad (pK' - pk')_j = -C\overline{Z} + \text{Cte} = C\sum_{i=1}^{n} n_i \alpha_i + \text{Cte},$$

où C est un coefficient constant. Les diverses classes ne possédant pas le même nombre de groupes dans la gélatine, l'équation (4) ne peut être vérifiée que si les groupes sont séparés en séquences homogènes, chacune contenant seulement par exemple, soit des groupes carboxyles, soit des groupes aminés.

Cette hypothèse fait passer du plan de la morphologie moléculaire générale à celui de la structure primaire de la chaîne polypeptidique. Les interprétations récentes des données de diffraction des rayons X [11] et les clichés de microscopie électronique [12] sont en faveur de cette hypothèse. Elle serait, par contre, infirmée par certain résultat analytique [13] ayant mis en évidence dans un hydrolysat partiel quatre peptides groupant des résidus acides et basiques en très faible proportion et pouvant d'ailleurs provenir de groupes peptides [14]. Enfin du point de vue électrochimique, nous avons vérifié que l'augmentation de la force ionique au-dessus de 0,1 à 0,2 est pratiquement sans action sur la courbe de titrage. L'espacement moyen des groupes doit donc être de 7 à 10 Å, soit deux à trois résidus contre cinq résidus pour un espacement stœchiométriquement régulier.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) K. Linderstrøm-Lang, *C. R. Lab. Carlsberg*, 15, nº 7, 1923-1925, p. 1.
(2) T. C. Hill, *Arch. Biochem. Biophys.*, 57, 1955, p. 229.
(3) A. Katchalsky, S. Lifson et J. Mazur, *J. Polym. Sc.*, 11, 1953, p. 409.
(4) R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 621.
(5) S. Lifson, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 727.
(6) A. Katchalsky, J. Mazur et P. Spitnik, *J. Polym. Sc.*, 23, 1957, p. 513.
(7) S. A. Rice et M. Nagasawa, *Polyelectrolyte Solutions*, Acad. Press., New York, 1961.
(8) S. Combet, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 114.
(9) J. Pouradier et A. M. Venet, *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, p. 11.
(10) J. W. Williams, W. M. Saunders et J. S. Cicirelli, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 774.
(11) F. H. C. Crik et J. C. Kendrew, *Adv. Prot. Chem.*, 12, 1957, p. 133.
(12) W. Grassman, *The Chemical Structure of Proteins*, éditeurs Wolstenholme et Cameron, J. A. Churchill, Londres, 1953, p. 195; K. Kühn, U. Hofmann et W. Grassman, *Naturwiss*, 46, 1959, p. 512.
(13) W. A. Schroeder, L. M. Kay, J. Legette, L. Honnen et F. C. Green, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3556.
(14) P. Desnuelle, Communication personnelle.

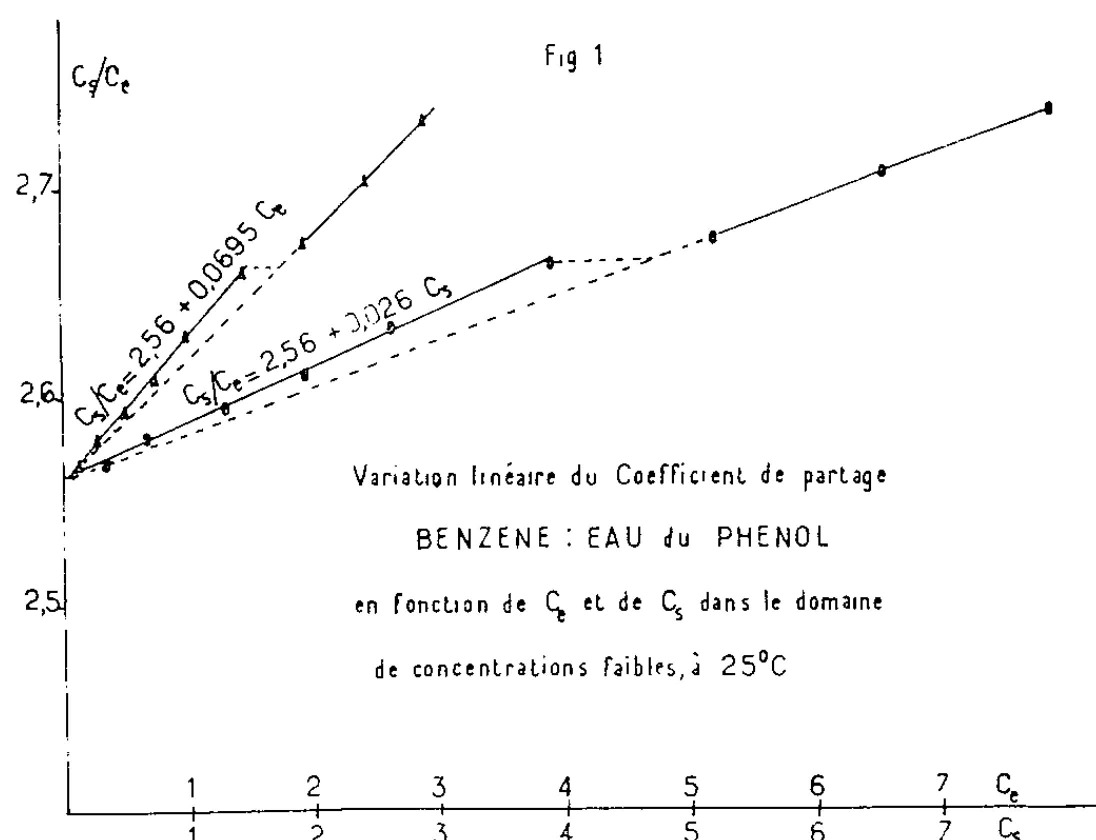
(Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, Montpellier.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Allure des isothermes de partage du phénol entre l'eau et différents liquides organiques, à 25°C. Similitude avec les isothermes d'adsorption* B-E-T. Note de Mlle **Martine Massin** et M. **A. Bernard Lindenberg**, présentée par M. Georges Champetier.

En fonction de la concentration, le partage du phénol entre phases aqueuse et organiques immiscibles présente des isothermes convexes ou concaves évoluant en sigmoïdes, similaires à celles enregistrées pour l'adsorption de gaz, vapeurs ou solutés par différents adsorbants solides. Dans les systèmes hydrocarbures-eau, à isothermes convexes du type III (B-E-T), le coefficient de partage varie linéairement avec la concentration du phénol dans la phase organique, de 0,05 à 0,35 d'*activité thermodynamique* environ.

On reconnaît actuellement, à la suite du travail de classification de Brunauer, Emmett et Teller (B-E-T), l'existence de cinq types fondamentaux de variation isotherme dans l'adsorption de gaz ou de vapeurs en fonction de la pression, qu'on retrouve également dans le cas de l'adsorption à partir de solutions en fonction de la concentration.

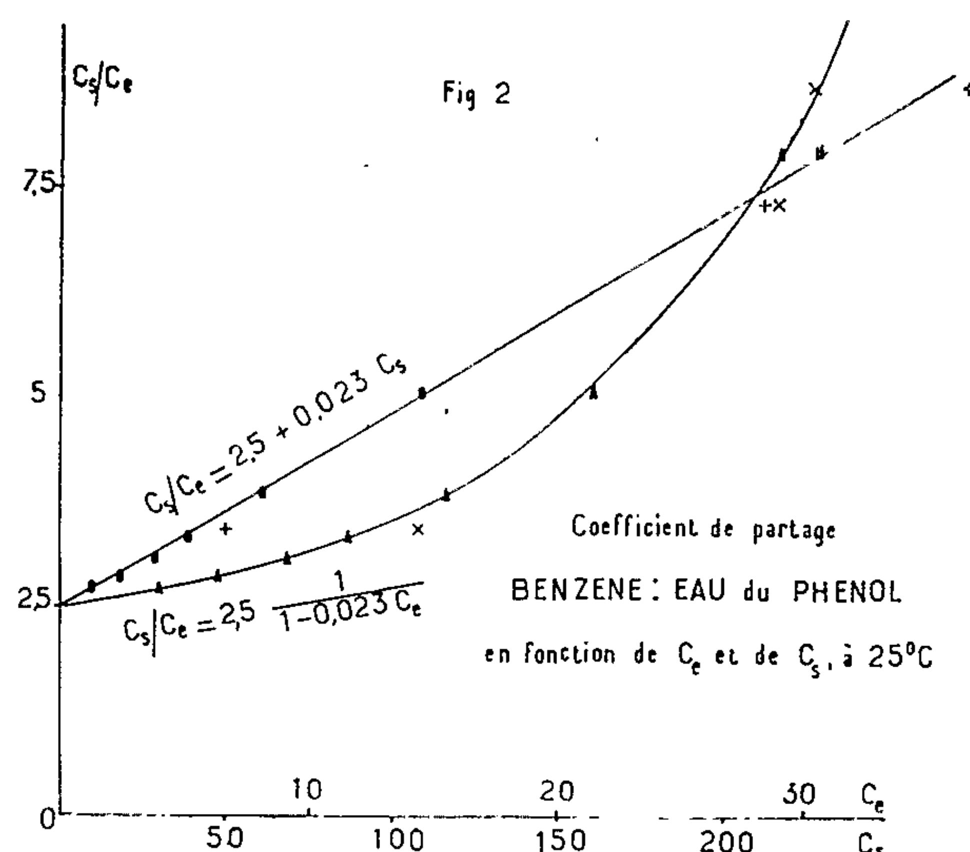
En Biologie, d'autre part, les isothermes de sorption cellulaire ou macromoléculaire — que ce soit de l'eau sous forme de vapeur ou de molécules solutées dans l'eau — décrivent des courbes de forme sigmoïde du type II (B-E-T) : concaves au début, quasi linéaires ensuite, puis finalement convexes à l'axe des pressions ou des concentrations posées en abscisses.



La première partie de ces isothermes, comprenant le segment concave initial et le segment rectiligne qui le suit est souvent interprétée par les auteurs (Pierce, Simha et Rowen, Cutlet et Mc Laren, Hailwood et Horrobin, Trochine), comme exprimant deux processus de sorption distincts, d'adsorption interfaciale hyperbolique et de solution linéaire dans la

masse. On postule ainsi la constance *idéale* du coefficient de partage, indépendamment de la nature du soluté et des phases en présence.

Nous avons alors entrepris de vérifier l'évolution du coefficient de partage de différents solutés, en fonction de la concentration, dans les systèmes composés simplement par l'eau et un solvant organique immiscible. Nous relatons présentement les résultats obtenus avec le phénol, soluté amphipatique apte à former des liaisons H. C_e signifie la concentration du phénol en milligrammes par gramme d'eau, C_s par gramme de solvant organique. Les isothermes sont tracées avec C_s en ordonnées et C_e en abscisses, les courbes de variation de C_s/C_e (coefficient de partage) en fonction de C_e ou de C_s en abscisses.



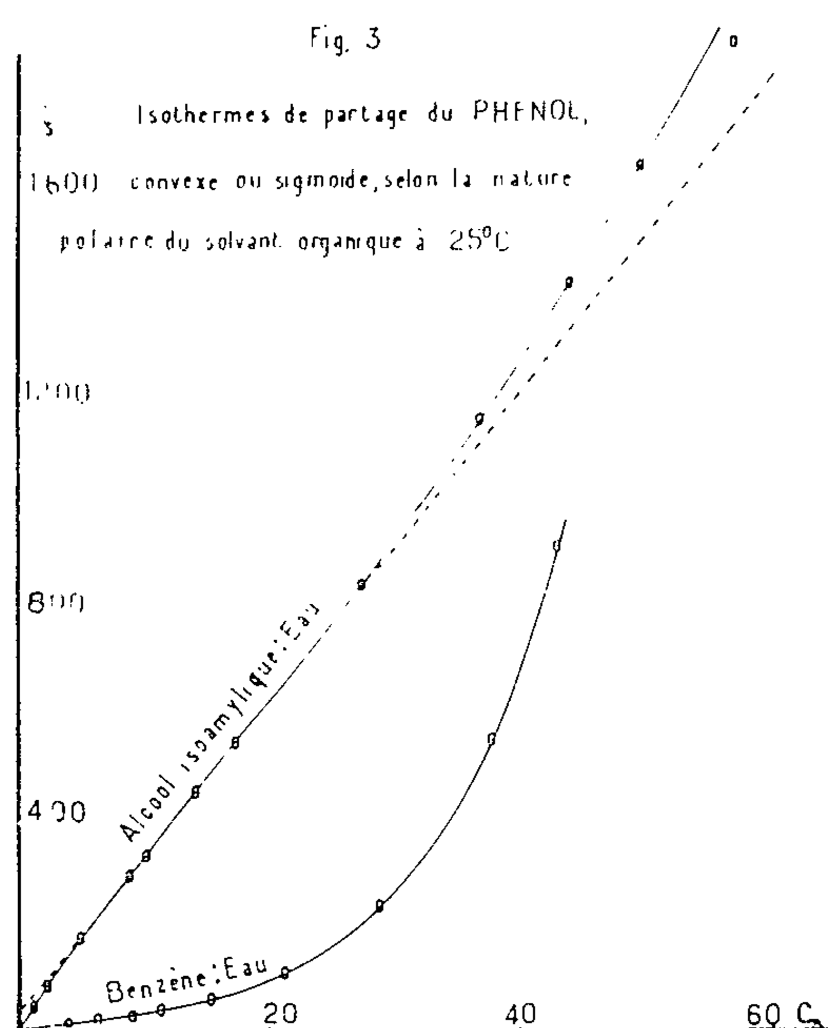
Deux formes d'isothermes ont pu être dégagées : une forme convexe du type III, et une forme concave évoluant en sigmoïde du type II de la classification B-E-T.

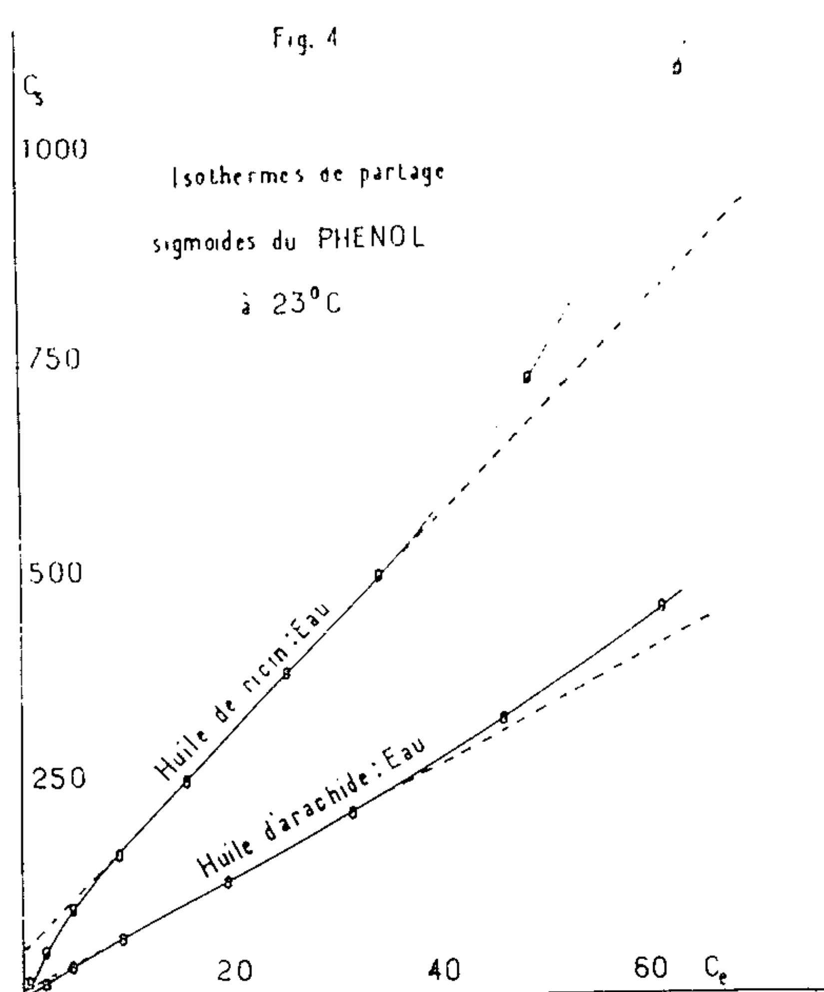
La forme convexe s'observe avec les hydrocarbures et leurs dérivés halogénés : benzène, toluène, xylène, chlorobenzène, chloroforme, tétrachlorure de carbone, tétrachloréthane, pentachloréthane, trichloréthylène et le nitrobenzène. La présence dans ce groupe de ce dernier corps polaire prouve que *le caractère distinctif de ce groupe n'est pas l'apolarité diélectrique mais l'inaptitude à entrer en liaison* H *avec le soluté phénolique.*

La forme concave se muant en sigmoïde est enregistrée avec des liquides et des solides organiques possédant des groupements polaires aptes à développer des liaisons H : alcool isoamylique (*fig.* 3), huile d'olive ou d'arachide, huile de ricin (*fig.* 4), gélatine, macromolécules de levure.

Ainsi, *les formes particulières — convexe, concave ou sigmoïde — qu'épousent les isothermes de sorption ne sauraient préjuger du caractère du processus de sorption en jeu, si l'on a affaire à une adsorption de surface ou à une dissolution en profondeur.*

Du partage du phénol dans le système benzène-eau, à 25°C. — Endo [1], en opérant dans un domaine de C_e allant de 4,7 à 23 trouve que $C_s/C_e = P_0 + \text{Cte}\, C_e^2$, où P_0 est la constante de partage extrapolée à la dilution infinie. Philbrick [2], en se plaçant délibérément dans le domaine des concentrations inférieures à 5 ‰, trouve $C_s/C_e = P_0 + \text{Cte}\, C_e$, simplement.





En réalité, si l'on a soin d'explorer un domaine de concentrations plus vaste, la relation dégagée est $C_s/C_e = P_0 [1/(1 - \text{Cte}\, C_e)] = P_0 + \text{Cte}\, C_s$ (*fig.* 2).

Cette dépendance linéaire en fonction de C_s se vérifie bien de 4 à 30 ‰ en C_e, donc de 0,05 à 0,35 d'*activité thermodynamique* environ. A des concentrations inférieures, on enregistre une irrégularité dans la courbe de variation du coefficient de partage (*fig.* 1), signalée par Philbrick (*loc. cit.*) pour le système toluène-eau. A des concentrations supérieures, la courbe monte plus abruptement, le principe réparti agissant déjà comme tiers solvant dans la phase organique.

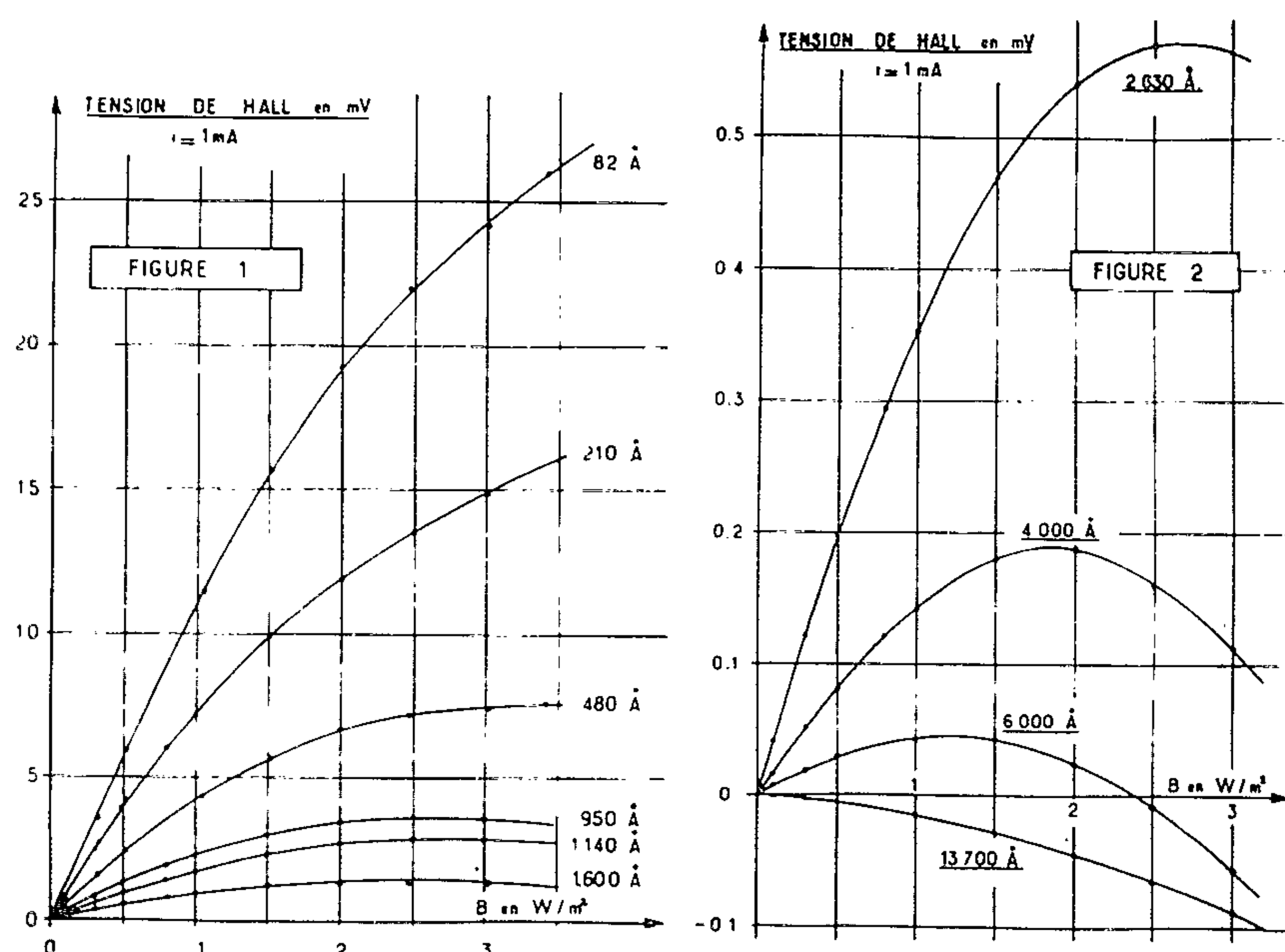
[1] *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1, 1926, p. 25.
[2] *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 2581.

(*Laboratoire de Biochimie physique, C. N. R. S., 16, rue Claude-Bernard, Paris.*)

COUCHES MINCES. — *Évolutions thermiques de l'effet Hall des lames minces de bismuth. Interprétation des résultats expérimentaux.* Note (*) de MM. **Antoine Colombani** et **Pierre Huet**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Nous avons donné récemment (¹) les résultats expérimentaux concernant les évolutions thermiques de l'effet Hall des lames minces de bismuth. Après recuit au-delà du point de fusion et retour à la température ambiante, les tensions de Hall sont représentées en fonction de l'induction par les figures 1 et 2.

On y remarque que la concavité, faible pour les lames peu épaisses, s'accentue avec apparition d'un maximum vers 900 Å, maximum qui se déplace de plus en plus vers les champs faibles lorsque l'épaisseur augmente. A partir de 6 000 Å l'inversion du signe du coefficient de Hall apparaît dans le domaine de champ utilisé.

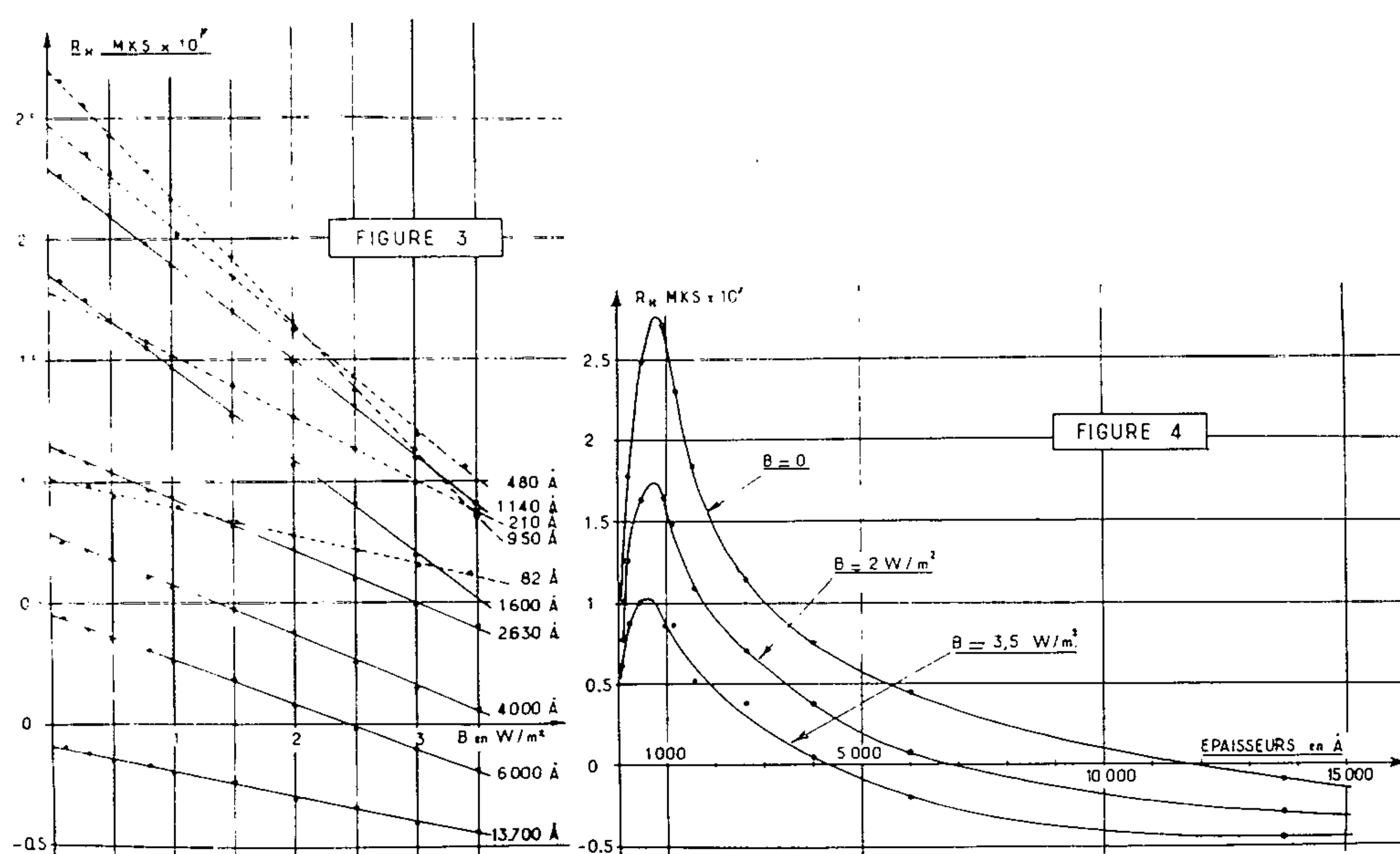


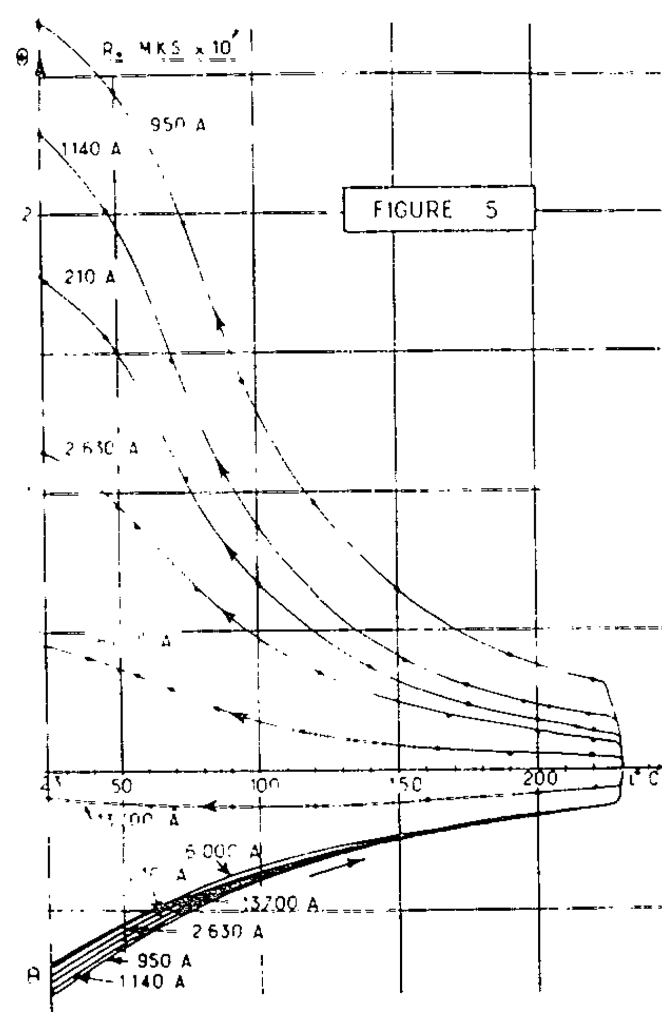
Les résultats concernant R_H fonction de B, relatifs à toutes les épaisseurs étudiées, et valables pour la température de 23°C après recuit, fusion et refroidissement, sont représentés par la figure 3 (les droites relatives aux épaisseurs inférieures à 1 000 Å y ont été représentées en pointillé).

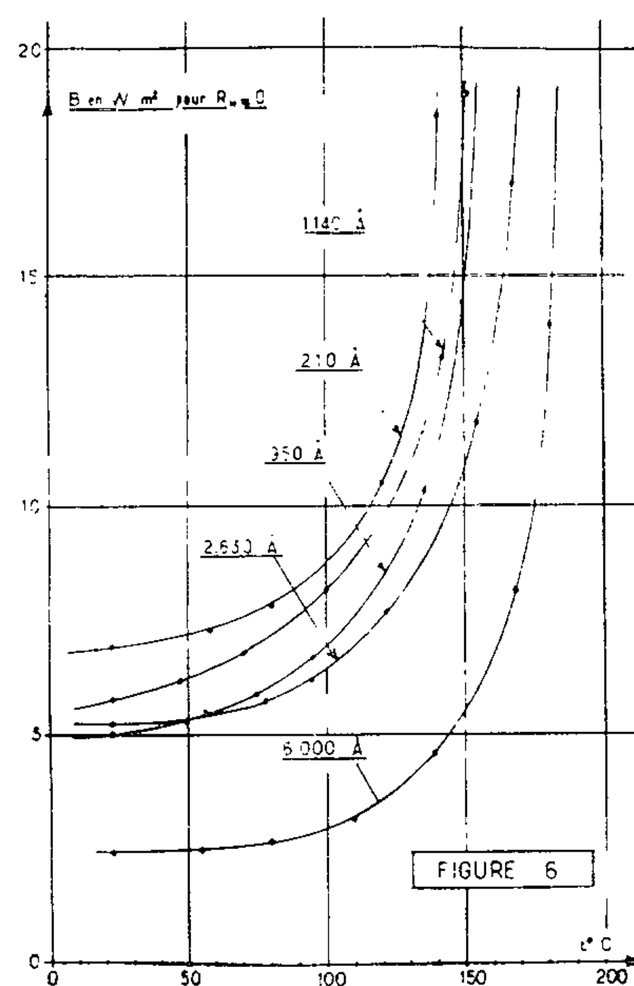
La figure 4 également valable à la température de 23°C après recuit, représente les variations de R_H en fonction de l'épaisseur pour trois valeurs de B (0, 2 et 3,5 W/m²).

L'examen de la figure 3 montre que le coefficient R_H peut être écrit sous la forme $R_H = R_0 + R.B$, R_0 et R étant des fonctions de la tempé-

rature et de l'épaisseur des dépôts. R_0, limite de R_H lorsque B tend vers zéro, est le coefficient particulièrement intéressant dans l'application de ces phénomènes à la mesure des champs faibles; il est représenté par la courbe marquée B = o de la figure 4. R_0 est représenté, en fonction de





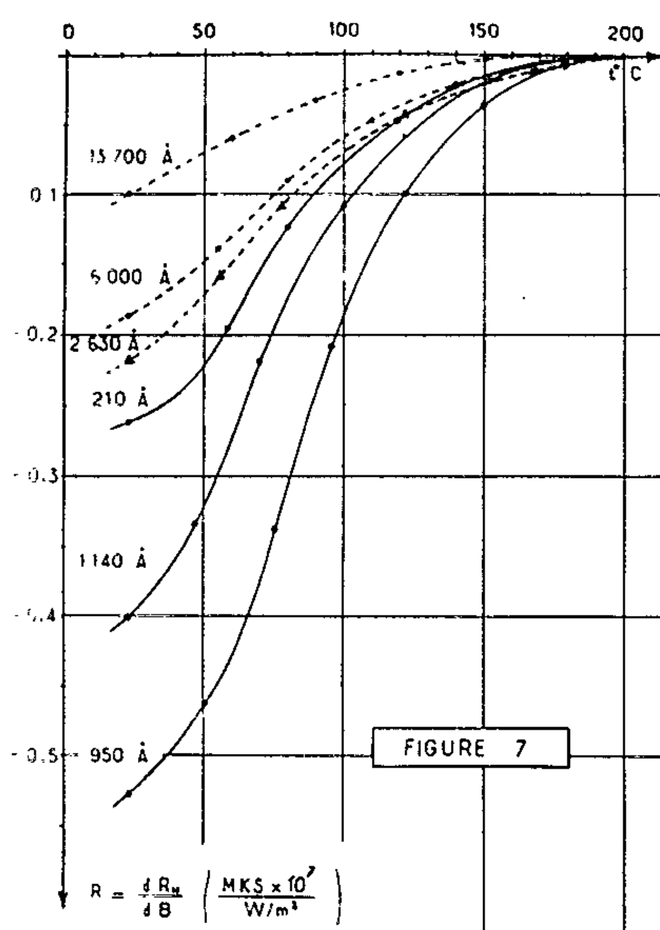


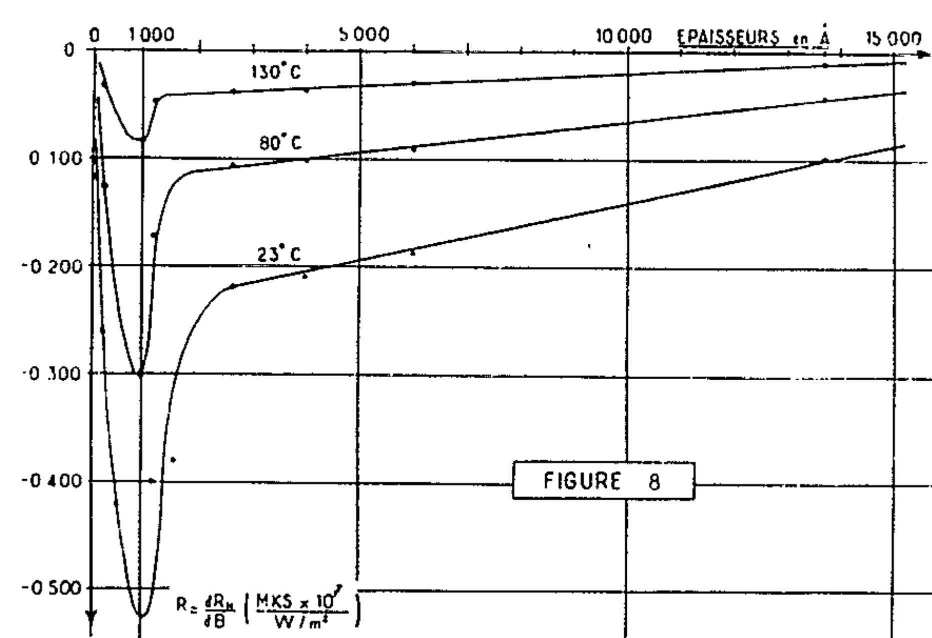
la température et pour les différentes épaisseurs étudiées, par le faisceau de courbes de la figure 5.

Les courbes de la figure 6 représentent, en fonction de la température, les valeurs de l'induction à atteindre pour obtenir une inversion de l'effet

Hall. Ces valeurs ont été obtenues par extrapolation en supposant que la loi $R_H = R_0 + R.B$ restait vérifiée au-delà de 3 W/m² ce que nous n'avons pu vérifier expérimentalement.

La figure 6 montre bien que, à température donnée, l'inversion est atteinte pour un champ d'autant plus faible que l'épaisseur est plus forte, résultat nettement prévisible après examen des figures 1 et 2. Par contre, pour une épaisseur donnée, l'inversion est reportée vers des champs d'autant plus forts que la température est élevée. L'allure asymptotique des courbes montre que, à partir d'une certaine température, l'inversion n'est plus possible, même dans des champs très élevés (140°C pour 210 Å et 190°C pour 6 000 Å).





Quant à $R = dR_H/dB$, nous l'avons également déduit de nos résultats expérimentaux. Ce coefficient est toujours négatif; ses variations en fonction de la température sont représentées par la figure 7. (Les courbes correspondant aux épaisseurs supérieures à 2 000 Å ont été tracées en pointillés pour plus de clarté.)

La figure 8 représente les variations de R en fonction de l'épaisseur et pour différentes températures. Après un maximum très aigu pour l'épaisseur de 1 000 Å, les variations de R sont linéaires jusqu'aux plus fortes épaisseurs étudiées. Le prolongement de la droite ainsi obtenue à 23°C coupe l'axe des épaisseurs vers 23 000 Å. On en conclut que pour cette épaisseur R est devenu nul et que R_H est alors indépendant de l'induction.

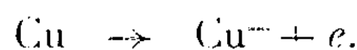
(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1988.

(*Laboratoire de Physique des Couches minces, Rouen-Mont-Saint-Aignan.*)

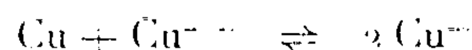
ÉLECTROCHIMIE. — *Étude, aux faibles tensions, de la valence apparente de dissolution du cuivre dans l'acide phosphorique concentré.* Note (*) de Mme **Marie-Claude Petit** et M. **Roger Schmitt**, présentée par M. Georges Chaudron.

Certains auteurs [1], [2] pensent qu'aux faibles tensions anodiques, l'étape initiale de dissolution du cuivre, en solution phosporique concentrée est



$$Cu \rightarrow Cu^{+} + e.$$

Cependant, dans les cas usuels, la valence de dissolution qui prédomine est déterminée par l'équilibre entre le métal et ses ions en solution [3]; pour le cuivre qui peut former des ions Cu^{++} et Cu^{+}, l'équilibre est



$$Cu + Cu^{++} \rightleftharpoons 2\,Cu^{+}$$

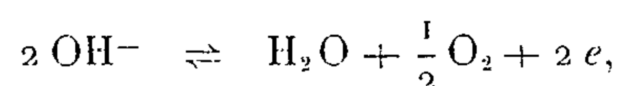
La constante de cet équilibre : $[Cu^{+}]^2/[Cu^{++}] = 10^{-6}$ indique que la concentration de l'ion Cu^{+} est toujours minime. Le cuivre doit donc passer à l'état bivalent en solution phosphorique, puisque cette solution ne complexe pas les ions Cu^{+}.

L'électrode de cuivre ($Si = 10^{-6}$, Ca, Pb, Mg et $Ag < 10^{-6}$) est polarisée à une tension, déterminée par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé, au moyen d'un potentiostat électronique. A chaque tension, nous mesurons la valence apparente de dissolution de l'électrode [4]. Pour l'intégration du courant anodique d'électrolyse nous utilisons un coulomètre à gaz et un amplificateur électronique de courant continu; nous effectuons les pesées après lavage à l'eau distillée et à l'alcool, puis séchage à 50°C; les solutions (87, 82, 76, 72, 60 et 50 % en poids de H_3PO_4) sont préparées à partir d'acide orthophosphorique RP et d'eau distillée.

Sur la figure, nous avons tracé la courbe de polarisation anodique et cathodique du platine (×) et du cuivre (○) dans la même solution (76 %), nous constatons qu'à partir de 20 mV/E. C. S. les branches cathodiques des deux courbes sont confondues.

Nous pouvons décomposer la réaction globale à l'électrode en différentes réactions [5]. Dans le cas de l'électrode insoluble de platine (courbe ×) nous avons :

1° Les réactions d'oxydation des anions de la solution, qui sont complexes puis que H_3PO_4 a trois anions, cependant la réaction la plus probable est l'oxydation des OH^- :

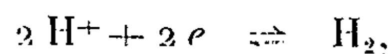


$$2\,OH^- \rightleftharpoons H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2\,e,$$

la réaction d'oxydation a lieu avec une vitesse qui détermine un courant anodique $\overleftarrow{i}_A$; la réaction inverse de réduction, qui déterminerait un courant

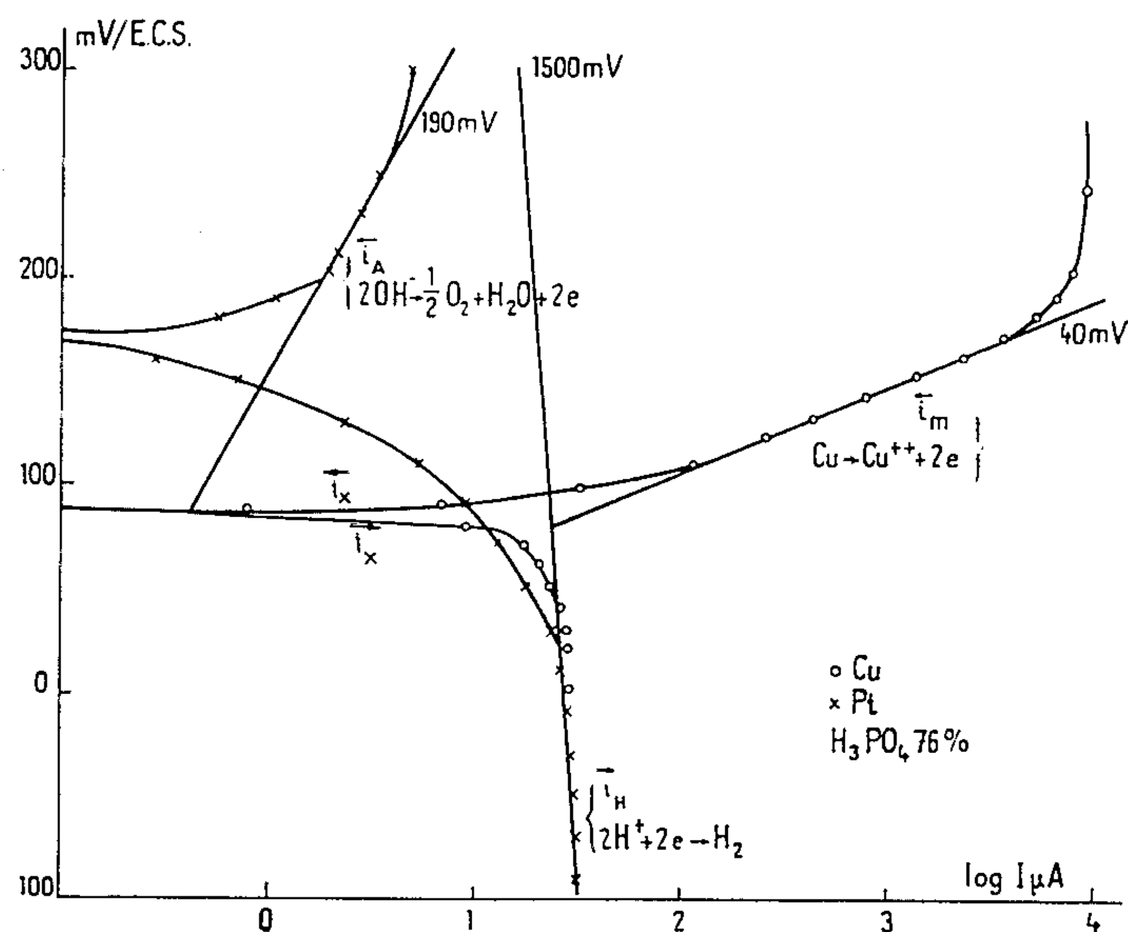
cathodique $\vec{i}_A$ est négligeable puisque l'électrode ne fonctionne pas en électrode à O_2.

2° La réaction de réduction des cations de la solution :



$$2\,H^+ + 2\,e \rightleftarrows H_2,$$

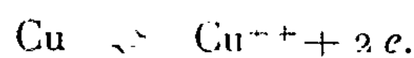
à laquelle correspond un courant cathodique $\vec{i}_H$, la réaction inverse, qui déterminerait un courant anodique $\overleftarrow{i}_H$ est négligeable puisque l'électrode ne fonctionne pas en électrode à H_2.



Courbe de polarisation anodique et cathodique du platine × et du cuivre ○

$V_a(mV/E.C.S.) = f(\log I\,\mu A/cm^2)$.

Dans le cas de la dissolution du cuivre (courbe ○); nous avons, en plus des réactions précédentes dues aux phénomènes d'oxydoréduction des ions de l'électrolyte, les réactions d'oxydation du métal de l'électrode et les réactions inverses de réduction des ions métalliques déjà passés en solution. Si le métal passe en solution avec une valence initiale constante, nous aurons un seul couple de réactions



$$Cu \rightleftarrows Cu^{++} + 2\,e.$$

La réaction d'oxydation du métal détermine un courant anodique de dissolution $\overleftarrow{i}_m$ et la réaction inverse de réduction des ions Cu^{++} détermine un courant cathodique de dépôt $\vec{i}_m$.

Pour déterminer la valence de dissolution du métal, nous intégrons directement le courant anodique d'électrolyse $\overleftarrow{i}_x$ qui est la somme algébrique des courants anodiques et cathodiques des réactions ci-dessus :

$$\overleftarrow{i}_x = (\overleftarrow{i}_m + \overleftarrow{i}_A) - (\vec{i}_m + \vec{i}_H),$$

alors que le courant qui correspond à la dissolution réelle du métal et permet de déterminer la valence initiale vraie est $(\overleftarrow{i_m} - \overrightarrow{i_m})$:

$$(\overleftarrow{i_m} - \overrightarrow{i_m}) = \overleftarrow{i_x} - \overleftarrow{i_A} + \overrightarrow{i_H}.$$

Du dégagement d'oxygène jusqu'à 170 mV/E. C. S., nous obtenons expérimentalement une valence constante, égale à 2. Pour des tensions inférieures à 170 mV/E.C.S., nous obtenons des valences inférieures à 2 dont la valeur diminue avec la tension. Le courant anodique d'électrolyse $\overleftarrow{i_x}$ est alors inférieur au courant de dissolution $(\overleftarrow{i_m} - \overrightarrow{i_m})$, ce qui entraîne une diminution de la valence apparente que nous pouvons calculer :

$$N_{\text{calculée}} = \frac{Q}{P} = \frac{\overleftarrow{i_x}}{(\overleftarrow{i_m} - \overrightarrow{i_m})} = \frac{\text{Courant mesuré}}{\text{Quantité réelle de métal dissous}}.$$

V_a (mV/E.C.S.).	$\overleftarrow{i_x}$ (μA/cm²).	$\overleftarrow{i_A}$.	$\overrightarrow{i_H}$.	$(\overleftarrow{i_m} - \overrightarrow{i_m})$	N calculée.	N mesurée.
170.......	3980	1,3	21	4000	1,99	2,00 ± 0,05
120.......	251	0,66	22,4	272,7	1,85	1,84 ± 0,05
106.......	79,25	0,55	22,9	101,6	1,56	1,54 ± 0,05
102.......	52,4	0,52	22,9	74,8	1,40	1,36 ± 0,05
96.......	27,5	0,48	23,5	50,5	1,09	1,11 ± 0,05
90.......	7,9	0,45	23,8	31,25	0,51	-

Ces résultats prouvent que la diminution de la valence apparente de dissolution du cuivre, aux faibles tensions, est due uniquement aux courants d'oxydation des anions $\overleftarrow{i_A}$ et de réduction des cations $\overrightarrow{i_H}$ de la solution, et non à un changement de la valence initiale de dissolution.

Remarquons que pour des tensions où $\overleftarrow{i_x}$ est inférieur à $\overrightarrow{i_H}$, nous devrions obtenir des valences inférieures à 1. Dans un travail précédent ([6]) en utilisant du cuivre marqué de ^{64}Cu (H_3PO_4 82 %) nous avons trouvé expérimentalement des valences apparentes inférieures à 1.

V_a/E.C.S.....	120	103	102	95	90	85	83	80	78	70
N app.......	2	1,71	1,45	1,11	1	0,95	0,56	0,26	0,16	Équil.

(*) Séance du 12 mars 1962.

(1) Mme LAFORGUE-KANTZER, *J. Chim. Phys.*, 52, 1955, p. 314.

(2) F. H. GILES et J. H. BARTLETT, *J. Electroch. Soc.*, 108, 1961, p. 266.

(3) H. H. UHLIG, *J. Electroch. Soc.*, 109, 1962, p. 90.

(4) M. FROMENT, *Thèse*, Paris, 1958.

(5) M. STERN, *J. Electroch. Soc.*, 104, 1957, p. 57 et 645.

(6) Mme M. C. PETIT et G. Y. PETIT, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 846.

(*Laboratoire de Physique S. P. C. N. et Électrotechnique Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence d'ions non électroactifs sur l'effet Peltier électrolytique.* Note (*) de M. **Yves Thouvenin**, présentée par M. Georges Champetier.

Conformément aux prévisions théoriques, pour l'électrode Zn (Hg)/Zn^{++} aq., le cation de l'électrolyte support n'influence pas la valeur expérimentale de la chaleur de Peltier électrolytique. En première approximation, cette dernière peut être confondue avec la chaleur de réaction.

La thermodynamique des processus irréversibles ([1]), ([2]), appliquée aux systèmes électrochimiques isothermes, permet d'établir l'expression mathématique de la chaleur de Peltier électrolytique $\Pi_i^{I/II}$ ([3]), semblable à celle établie par E. Lange ([4]) par des considérations de thermodynamique classique :

(1) $$\Pi_i^{I/II} = -\mathrm{T}\,\Delta S_i - z_i\, Q_e^{*I} - z_i \sum_k \frac{t_k}{z_k} Q_k^{*II},$$

t_k et z_k sont respectivement le nombre de transport et la valence du constituant k de la solution électrolytique; Q_k^{*II} est la chaleur molaire de transport du constituant k, Q_e^{*I} celle de l'électron dans le métal; z_i est la valence de l'ion électroactif; ΔS_i est la variation d'entropie molaire de la réaction électrochimique.

Précisons que la formule (1) n'est valable qu'en considérant les différentes grandeurs relatives non pas aux ions secs mais aux complexes ions-solvatés.

Nous allons examiner l'importance des grandeurs Q^* dans $\Pi_i^{I/II}$. Considérons le système étudié précédemment ([5]) : amalgame de zinc-ions zinc en présence d'un excès d'électrolyte support (la contribution des ions zinc au transport du courant dans la solution est ainsi négligeable).

Soit $[\Pi_{Zn^{++}}]_{KCl}$ et $[\Pi_{Zn^{++}}]_{NaCl}$ les chaleurs molaires de Peltier déterminées respectivement en présence de KCl et NaCl (de même concentration) comme électrolyte support. On a

(2) $$\begin{cases} [\Pi_{Zn^{++}}]_{KCl} = -\mathrm{T}\,\Delta S_{KCl} - 2\,Q_e^* - 2\,t_{K^+}Q_{K^+}^* + 2\,t_{Cl^-}Q_{Cl^-}^*, \\ [\Pi_{Zn^{++}}]_{NaCl} = -\mathrm{T}\,\Delta S_{NaCl} - 2\,Q_e^* - 2\,t_{Na^+}'Q_{Na^+}^* + 2\,t_{Cl^-}'Q_{Cl^-}^*. \end{cases}$$

avec

$$t_{K^+} + t_{Cl^-} = 1 \qquad \text{et} \qquad t_{Na^+} + t_{Cl^-}' = 1.$$

On obtient donc

(3) $$[\Pi_{Zn^{++}}]_{KCl} - [\Pi_{Zn^{++}}]_{NaCl} = -\mathrm{T}\,(\Delta S_{KCl} - \Delta S_{NaCl}) + 2\,[t_{Cl^-}Q_{Cl^-}^* - t_{K^+}Q_{K^+}^* + t_{Na^+}Q_{Na^+}^* - t_{Cl^-}'Q_{Cl^-}^*].$$

S'il n'est pas possible d'atteindre expérimentalement les grandeurs Q_k^*, on peut obtenir (à partir, par exemple, de la mesure du coefficient Soret)

la chaleur de transport d'un électrolyte Q^* qui est une combinaison linéaire des chaleurs de transport ioniques ([6]) :

$$Q^* = \nu_+ Q_+^* + \nu_- Q_-^*, \tag{4}$$

ν_+ et ν_- étant les nombres de cations et d'anions résultant de la dissociation d'une mole d'électrolyte, Q_-^* et Q_-^* les chaleurs de transport du cation et de l'anion. Cette formule n'est rigoureusement valable qu'à dilution infinie, mais se trouve encore vérifiée par l'expérience aux moyennes concentrations pour les sels uni-univalents.

Nous avons donc

$$Q_{KCl}^* = Q_{K^+}^* + Q_{Cl^-}^*, \qquad Q_{NaCl}^* = Q_{Na^+}^* + Q_{Cl^-}^*. \tag{5}$$

A l'aide de ces relations, l'expression (3) peut être transformée en

$$[\Pi_{Zn^{++}}]_{KCl} - [\Pi_{Zn^{++}}]_{NaCl} = -T[\Delta S_{KCl} - \Delta S_{NaCl}] + 2[t_{Na^+} Q_{NaCl}^* - t_{K^+} Q_{KCl}^*]. \tag{6}$$

Les données expérimentales existantes ([6]), ([7]) permettent de calculer l'expression $X = [t_{Na^+} Q_{NaCl}^* - t_{K^+} Q_{KCl}^*]$. A force ionique 1,5 M et à 25°C, X = 320 J. Par conséquent X, est très inférieure à l'erreur expérimentale sur $\Pi_{Zn}^{I/II}$ et l'on peut écrire :

$$[\Pi_{Zn^{++}}]_{KCl} - [\Pi_{Zn^{++}}]_{NaCl} = -T[\Delta S_{KCl} - \Delta S_{NaCl}]. \tag{7}$$

Des calculs semblables conduisent à des conclusions analogues pour d'autres électrolytes support.

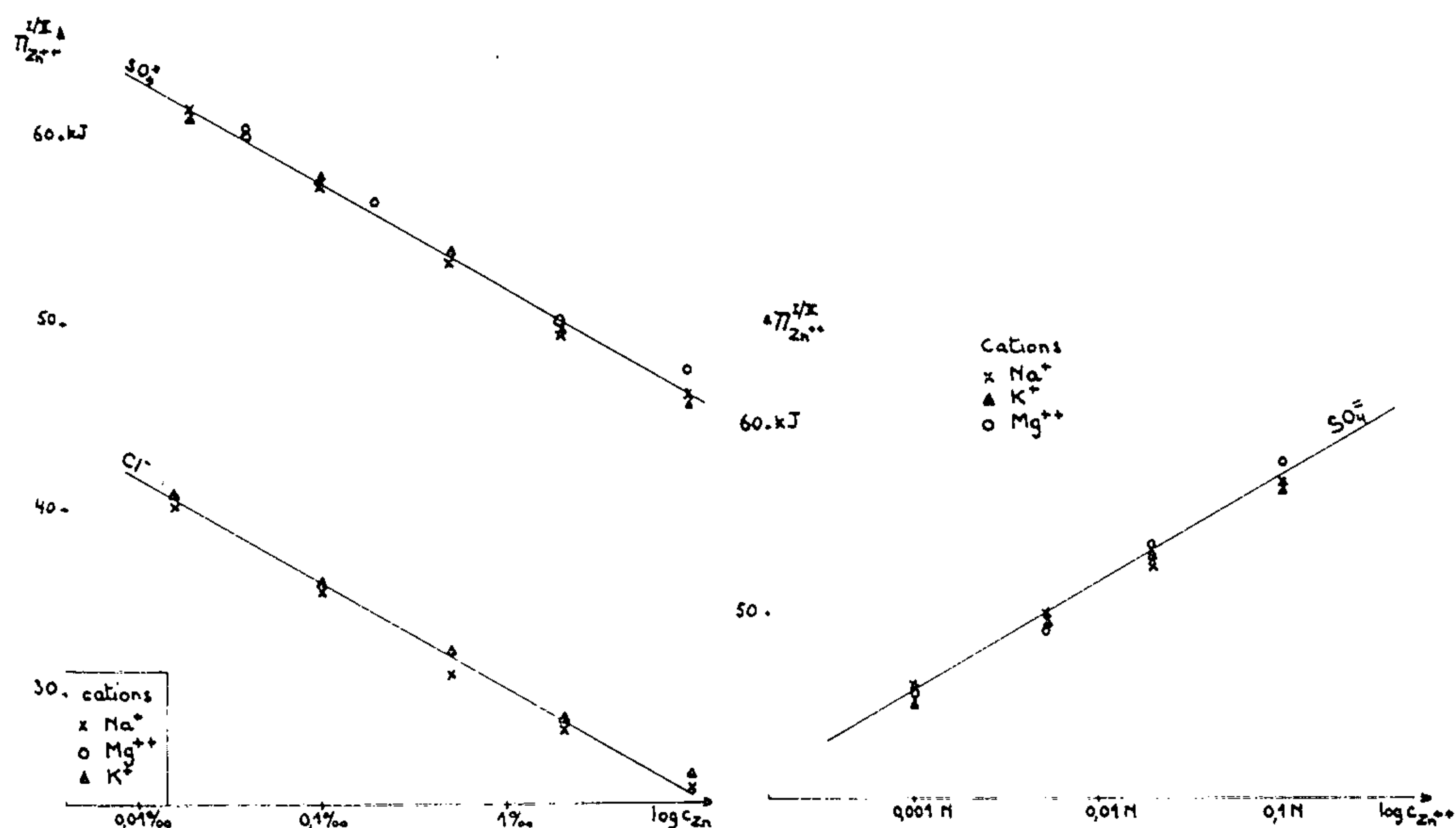


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de $\Pi_{Zn^{++}}$ en fonction de $\log c_{Zn}$ en présence de différents électrolytes support. $c_{Zn^{++}}$ = 0,0025 M. T = 30°C.

Fig. 2. — Variation de $\Pi_{Zn^{++}}$ en fonction de $\log c_{Zn^{++}}$ en présence de différents électrolytes support. c_{Zn} = 2 ‰, T = 30°C.

Les résultats expérimentaux portés sur la figure 1 concernent des électrodes d'amalgame de zinc (de concentration variable entre 0,02 ‰ et 1 %) et d'ions zinc en solution (concentration 0,0025 M) en présence de deux sortes d'électrolytes support, de même force ionique 1,5 M : d'une part des solutions de sulfate de potassium, sodium et magnésium, d'autre part des solutions de chlorure de potassium et sodium. La figure 2 rend compte des variations de $\Pi^{I/II}_{Zn^{++}}$, pour un amalgame à 2 ‰, en fonction de la concentration des ions Zn^{++} en solution, en présence de différents électrolytes.

On constate que pour chaque catégorie d'électrolytes, le cation n'influence pas la valeur expérimentale de la chaleur de Peltier électrolytique. Puisque l'expression (7) est nulle, cela signifie que la variation d'entropie, donc la variation d'enthalpie de la réaction est indépendante du cation de l'électrolyte support. Par ailleurs, ayant montré précédemment ([5]) que les variations expérimentales de Π_i avec l'activité des espèces actives coïncident avec les variations théoriques découlant de considérations purement thermodynamiques, nous concluons avec S. R. de Groot et P. Mazur ([8]), que la chaleur de la réaction $-\Delta H$ constitue la partie principale de la chaleur de Peltier électrolytique, les autres contributions (d'origine cinétique, donc irréversibles) étant négligeables.

(*) Séance du 26 mars 1962.

([1]) S. R. DE GROOT, *Thermodynamics of irreversible processes*, North Holland Publ. Company, Amsterdam, 1951.

([2]) H. HOLTAN, *Thèse*, Utrecht, 1953.

([3]) $\Pi_i^{I/II}$ est la chaleur mise en jeu par le passage d'une mole du constituant électroactif du sein de la phase I au sein de la phase II.

([4]) E. LANGE, *Hand. der Experimentallphysik*, 12, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1933.

([5]) Y. THOUVENIN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 117.

([6]) J. N. AGAR et J. C. TURNER, *Proc. Roy. Soc.*, 255, 1960, p. 307.

([7]) J. CHANU, *Thèse*, Paris, 1959.

([8]) Communication privée.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

RADIOCHIMIE. — *Séparation du francium par électrophorèse sur papier.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Adloff** et **Roger Bertrand**, transmise par Mlle Marguerite Perey.

L'électrophorèse sur papier dans un champ électrique élevé (80 V/cm) permet la séparation du francium de l'actinium en équilibre avec tous ses dérivés, en moins de 1 mn. L'électrolyte est le sel d'ammonium d'un acide organique complexant tous les éléments présents, à l'exclusion du francium.

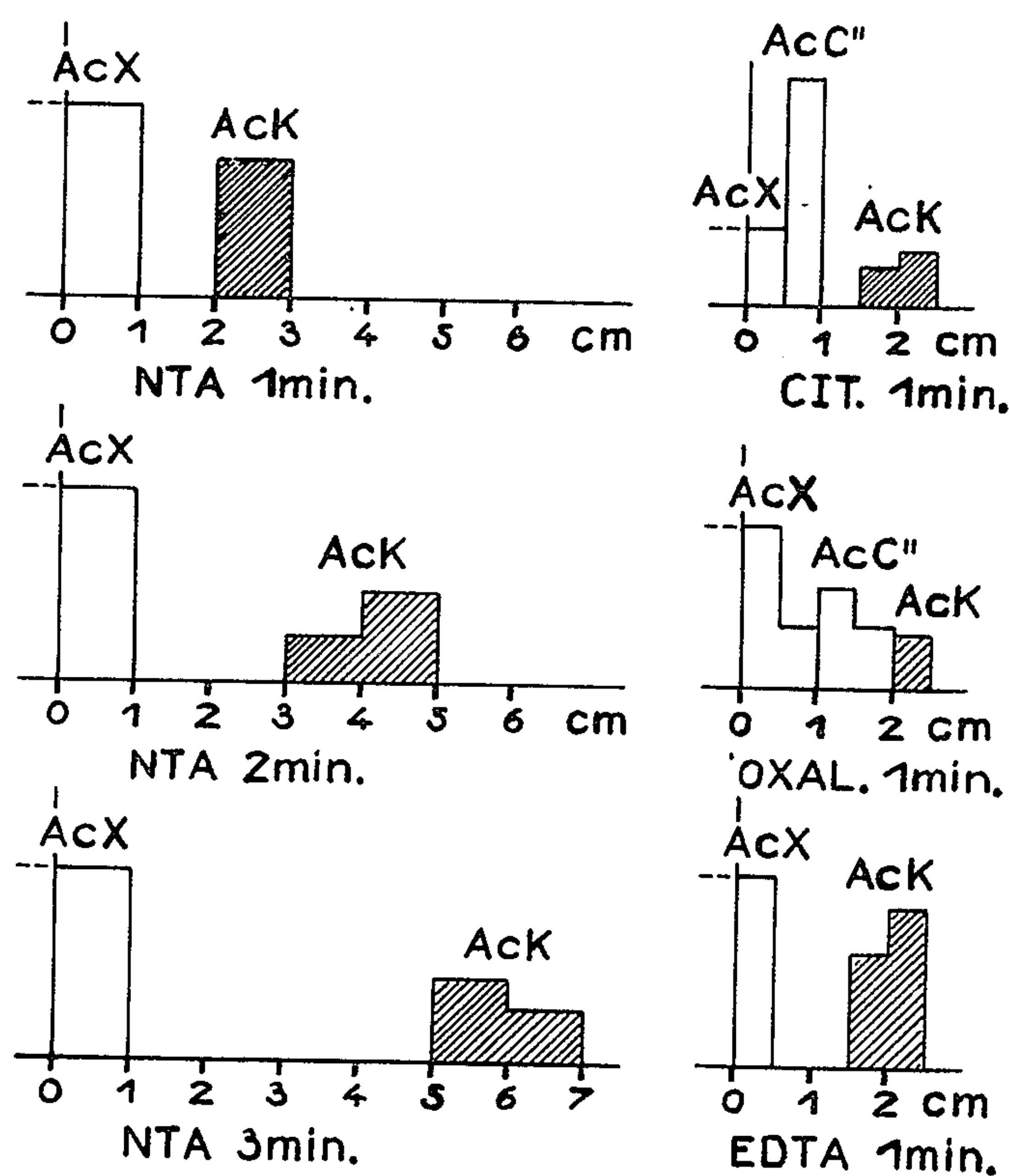
La préparation de francium 223 ou actinium K nécessite sa séparation de l'actinium 227 qui l'engendre par émission α ($\alpha/\beta = 0{,}012$), ainsi que de tous les autres membres de la série radioactive de l'actinium. Quelle que soit la méthode utilisée, celle-ci doit être rapide en raison de la courte période du francium (21 mn) et spécifique : la chaîne principale de la famille de l'actinium conduit à ^{227}Th, ^{223}Ra, ^{211}Pb et ^{207}Tl, présents en quantités cent fois plus importantes, les périodes de ^{227}Th (18,9 jours) et ^{223}Ra (11,2 jours) étant de plus très supérieures à celle du francium.

Plusieurs méthodes de séparation ont été décrites : séparation et purification du francium par des précipitations chimiques répétées en présence d'entraîneurs ([1]), coprécipitation du francium par l'acide silicotungstique ([2]), extraction par solvants ([3]), chromatographie sur papier ([4]) et sur colonne de cellulose ([5]). Aucun de ces procédés ne répond simultanément aux deux conditions imposées, les séparations les plus rapides étant effectuées en une quinzaine de minutes. La durée de l'opération peut être abrégée dans certains cas, au détriment de la pureté radiochimique. La contamination du francium dans ce cas est due principalement à ^{223}Ra et ^{207}Tl; ce dernier, monovalent, accompagne souvent le francium au cours des étapes successives de purification.

Le développement général des techniques d'électrophorèse sur papier nous a incités à examiner la possibilité d'appliquer cette méthode à la séparation du francium à partir d'actinium en équilibre avec tous ses descendants, sans opération chimique préalable. En raison de la courte période, il est nécessaire de réaliser un montage permettant une migration rapide du francium : cette condition peut être satisfaite en appliquant une différence de potentiel élevée aux bornes de la bande de papier. L'électrolyte doit être choisi de façon à permettre un déplacement du francium n'interférant pas avec celui des isotopes de Ac, Th, Ra, Pb et Tl. On sait qu'à l'encontre des alcalins, ces derniers éléments peuvent former des complexes avec certains acides organiques. Cette propriété a déjà été exploitée avec succès en électrochromatographie sur papier [entre autres ([6]) et ([7])]. En choisissant convenablement la nature et la concentration de ces agents complexants il est possible de réaliser un milieu tel que le francium migre seul vers la cathode, tous les autres éléments, complexés,

se déplaçant vers l'anode. Nous avons étudié plusieurs agents complexants réunissant ces conditions : sels d'ammonium de l'acide oxalique, citrique, nitrilotriacétique et éthylènediaminetétraacétique. Dans les deux premiers cas le thallium se déplace vers la cathode, mais avec une vitesse inférieure à celle du francium.

L'appareil utilisé est inspiré de celui décrit par Gross ([8]). Il permet l'évacuation de la chaleur dégagée au cours de l'électrophorèse par une



Électrophorégrammes d'actinium en équilibre avec ses descendants (partie cationique).

En abscisse : déplacement à partir du point de dépôt.
En ordonnée : activité en unités arbitraires.

Électrolytes : sels d'ammonium de l'acide nitrilotriacétique (NTA), citrique (CIT), oxalique (OXAL) et éthylènediaminetétraacétique (EDTA); concentration : 0,05 M; champ appliqué : 80 V/cm; température : 15°C.

circulation d'eau qui refroidit des plaques métalliques appuyant uniformément sur la bande de papier. Une différence de potentiel maximale de 5 000 V peut être appliquée aux extrémités de la bande de papier (Arches 302; longueur : 44 cm; largeur : 3 cm) isolée des plaques de refroidissement par des feuilles minces de chlorure de polyvinyle (3/10e de millimètre).

Les schémas de la figure représentent des exemples de séparation de francium à partir d'actinium déposé au point zéro. La séparation est

encore excellente en 30 s et dans tous les cas l'efficacité de la séparation a été contrôlée par la mesure de la période qui est de 21 mn : le francium ainsi séparé est donc radiochimiquement pur.

D'autres isotopes de courtes périodes ont pu être séparés avec le même dispositif et selon le même principe : ^{207}Tl et ^{208}Tl à partir de ^{211}Pb et ^{212}Pb, ainsi que ^{137}Ba à partir de ^{137}Cs. Enfin, nous avons pu vérifier que dans les différents milieux utilisés, la mobilité du francium est égale à celle du césium.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) M. PEREY, *Thèse*, Paris, 1946.
(2) E. K. HYDE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 4081.
(3) R. MUXART, M. LÉVI et G. BOUISSIÈRES, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1000.
(4) M. PEREY et J.-P. ADLOFF, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1163; 240, 1955, p. 1389.
(5) J. FOUARGE et W. W. MEINKE, *Conférence sur l'emploi des radioisotopes dans les Sciences physiques et dans l'Industrie*, Copenhague, II, 1960, p. 511.
(6) G. H. EVANS et H. H. STRAIN, *Anal. Chem.*, 28, 1956, p. 1560.
(7) R. A. BAILEY et L. YAFFE, *Canad. J. Chem.*, 38, 1960, p. 1871.
(8) D. GROSS, *J. Chromatography*, 5, 1961, p. 194.

(*Centre de Recherches nucléaires de Strasbourg,*
Département de Chimie nucléaire.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur des variations de structure en fonction de la pureté observées dans des fers écrouis par traction.* Note (*) de M. **Paul Morgand**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par examen au microscope électronique en transmission, nous avons examiné la microstructure présente dans des échantillons de fer écrouis par traction. Cette microstructure est d'autant plus régulière que le métal est plus pur. L'aspect des bandes de glissement par contre ne varie pas sensiblement avec la pureté.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons déjà signalé la microstructure très particulière que présente un fer de zone fondue écroui par traction et observé dans le microscope électronique suivant la technique de Hirsch.

Nous avons étudié ce phénomène à partir d'échantillons de fer de différentes puretés : fer « Armco » purifié par un recuit de 48 h à 870° sous hydrogène, fer électrolytique ([2]) et fer purifié par zone fondue ([3]). Ces trois échantillons ont été laminés de 1 mm jusqu'à 6/100e de millimètre puis recuits sous hydrogène pendant 4 h à 850° pour le fer « Armco » et le fer électrolytique, pendant 3 h à 800° pour le fer de zone fondue. On obtient ainsi des éprouvettes formées par des grains qui ont tous des dimensions du même ordre de grandeur, soit respectivement 100 grains/mm^2 pour le fer « Armco » et le fer de zone fondue et 300 grains/mm^2 pour le fer électrolytique.

Les éprouvettes sont alors écrouies par traction puis elles sont amincies électrolytiquement ([4]) afin de permettre leur observation dans le microscope électronique.

Les micrographies 1 et 2 représentent des éprouvettes de fer de zone fondue allongées respectivement de 8 et 16 %. Les deux sortes de microstructures observées sont qualitativement semblables. La majorité des dislocations est rassemblée en un ou plusieurs systèmes de parois sensiblement rectilignes et parallèles; celles-ci délimitent des cellules de forme sensiblement géométrique. Selon les cas, ces blocs d'écrouissage sont plus ou moins allongés. Leur plus petite dimension reste toujours comprise entre 1 et 5 μ. Les cellules contiennent également des dislocations mais la densité de celles-ci reste bien inférieure à celle des parois entre blocs d'écrouissage. La micrographie 4 représente l'une de ces parois entre blocs d'écrouissage. Sur cette micrographie ont peut remarquer plusieurs faits importants :

1° Les dislocations ne sont pas toutes disposées sur un même plan.

2° Les nombreux points noirs observés sont vraisemblablement des boucles de dislocations.

3° Parmi les dislocations qui constituent cette paroi certaines présentent un caractère particulier : elles sont longues et sensiblement parallèles

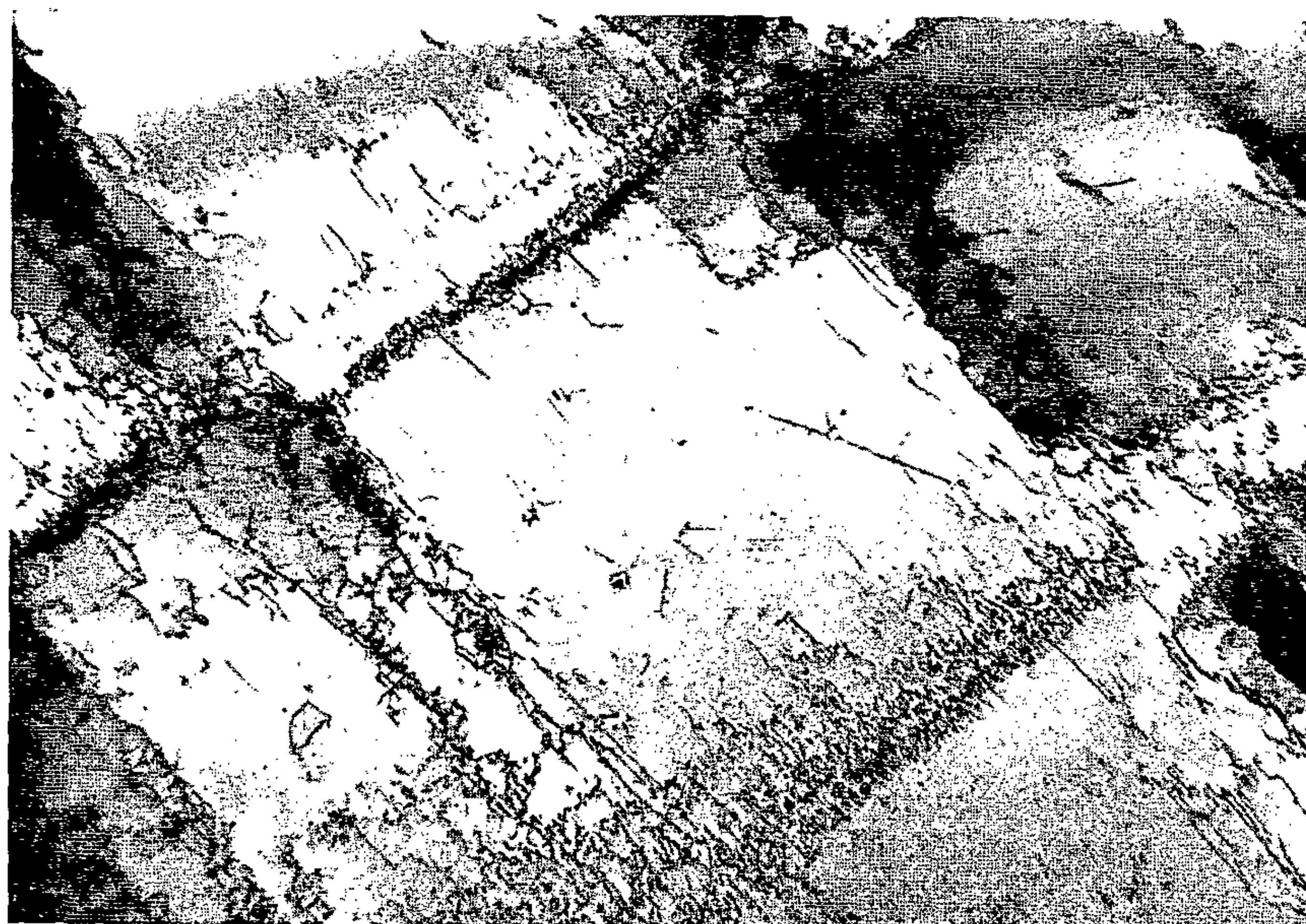


Fig. 1. — Fer de zone fondue écroui de 8 % par traction (G × 12 000).



Fig. 2.



Fig. 3.

Fig. 2. — Fer de zone fondue écroui de 16 % par traction (G × 15 000).
Fig. 3. — Fer « Armco » écroui de 16 % par traction (G × 12 000).



Fig. 4. — Fer de zone fondue écroui de 16 % par traction (G × 72 000).

à l'axe de la paroi. Les autres sont plus courtes, perpendiculaires ou inclinées sur l'axe de la paroi et tendent à s'enchevêtrer autour des premières.

La micrographie 3 représente un fer « Armco » écroui par traction de 16 %. La structure cellulaire subsiste mais les parois qui délimitent les cellules ont un tracé extrêmement irrégulier tout à fait différent de celui qu'on peut trouver dans un fer de zone fondue soumis aux mêmes traitements.

Au point de vue de la régularité de la structure obtenue le fer électrolytique s'insère entre le fer « Armco » et le fer de zone fondue.

Il faut noter que les plages des échantillons de fer de zone fondue allongé de 16 % n'ont pas toutes la même régularité. Néanmoins nous pouvons affirmer les deux points suivants :

1° En moyenne la structure du fer de zone fondue allongé de 16 % est de loin beaucoup plus régulière que celle du fer « Armco » soumis à des traitements identiques.

2° En aucun cas, on ne retrouve dans le fer « Armco » écroui des plages aussi régulières que dans le fer de zone fondue.

Il a déjà été suggéré ([5]) que les blocs d'écrouissage seraient les régions comprises entre les bandes de glissement. Dans le but de vérifier cette hypothèse, nous avons voulu voir si les variations de structure dues aux impuretés et que nous venons de signaler s'accompagnaient d'une variation correspondante dans la forme des bandes de glissement.

Nous avons pour cela examiné la surface de nos échantillons écrouis de 16 % au moyen d'empreintes de carbone. Les résultats obtenus sont tout à fait semblables à ceux décrits par D. G. Brandon et J. Nutting ([6]) et aucune influence systématique de la pureté n'a pu être décelée.

Nous avons donc été amené à rejeter l'explication proposée plus haut. Nous pensons au contraire que les dislocations se déplaçant sur des plans de glissement voisins ([6]) viennent buter contre des barrières et donnent ainsi naissance à des parois qui séparent deux blocs légèrement désorientés. Pendant le recuit, de minimes réajustements par glissement et montée permettent à ces parois de s'organiser et de se transformer en de véritables joints de faible désorientation ([1]), ([7]). Il nous reste à préciser l'origine de ces barrières ainsi que l'action sur ces barrières des ultimes traces d'impuretés.

(*) Séance du 26 mars 1962.

([1]) P. Morgand, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3580.

([2]) J. Talbot, *Thèse*, Paris, 1955.

([3]) J. Talbot, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1577.

([4]) Ch. Messager, *Thèse*, Paris, 1961.

([5]) P. Gay, P. B. Hirsch et A. Kelly, *Act. Cryst.*, 7, 1954, p. 41.

([6]) D. G. Brandon et J. Nutting, *Act. Met.*, 7, 1959, p. 101.

([7]) W. Carrington, K. F. Hale et D. Mc Lean, *Proc. Roy. Soc.*, A 259, 1960, p. 203.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la croissance en fils et en plaquettes des sesquioxydes de fer.* Note de M. **Jean Bigot** et Mme **Simone Talbot-Besnard**, présentée par M. Georges Chaudron.

La croissance en filaments de métaux et de composés ioniques a fait l'objet de nombreuses recherches. Des propriétés mécaniques exceptionnelles et une grande perfection cristalline sont les caractéristiques de ce que les spécialistes conviennent d'appeler des « whiskers ». L'étude des produits d'oxydation du fer par la vapeur d'eau nous a permis de montrer l'influence de la nature de l'oxyde sur sa morphologie et le rôle de la pureté physique et chimique du fer de départ.

Les produits de la corrosion du fer en présence de vapeur d'eau se présentent dans certaines conditions précisées par E. A. Gulbransen et T. P. Copan (1) sous forme de fils et de plaquettes. Nous nous sommes proposés d'étudier la morphologie et la nature de cette croissance particulière en fonction des conditions d'obtention.

Nous avons oxydé des tiges de fer de 29/100e de millimètre de diamètre dans un mélange à 10 % de vapeur d'eau dans l'argon. Les échantillons sont portés à différentes températures comprises entre 350 et 550°C pendant 48 h puis refroidis brutalement dans le milieu oxydant.

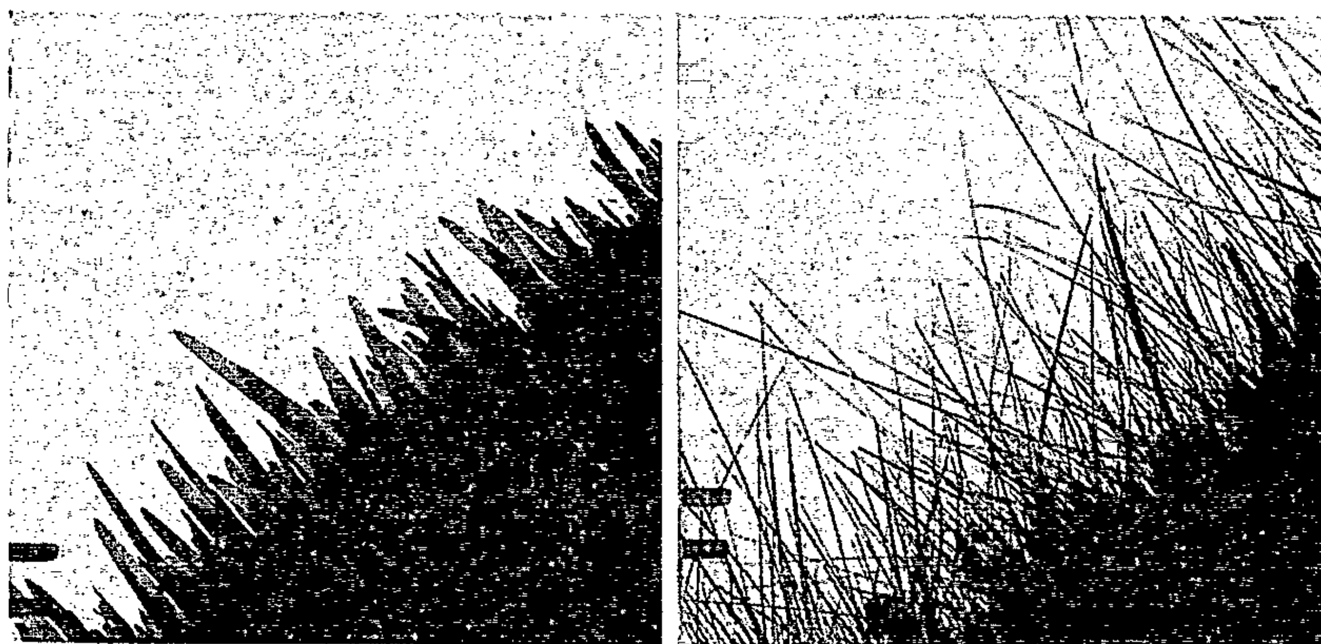


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Plaquettes de Fe_2O_3-γ obtenues par oxydation du fer Armco à 400°C dans un mélange vapeur d'eau-argon à 10 % pendant 48 h (G × 7 500).

Fig. 2. — Fils de Fe_2O_3-α obtenus par oxydation du fer Armco à 550°C dans le même mélange oxydant pendant 48 h (G × 7 500).

Pour des températures supérieures à 550°C, l'échantillon est couvert de fils fins d'environ 60 000 Å de long (*fig.* 1). Pour des températures inférieures à 400°C on obtient des plaquettes d'environ 30 000 Å de longueur moyenne (*fig.* 2). Entre 400 et 550°C il se produit une superposition des deux phénomènes.

La faible épaisseur des plaquettes permet leur observation au microscope électronique en transmission ([2]). On constate qu'elles sont monocristallines et qu'elles ne contiennent pas de dislocations.

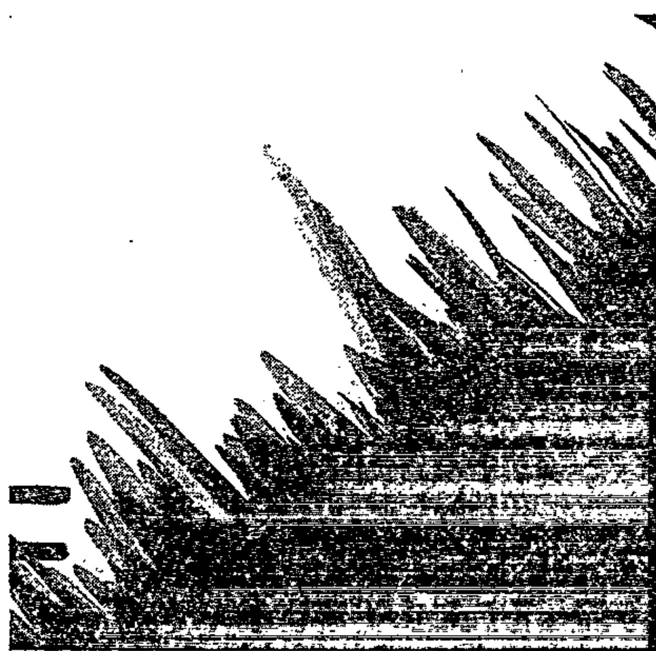
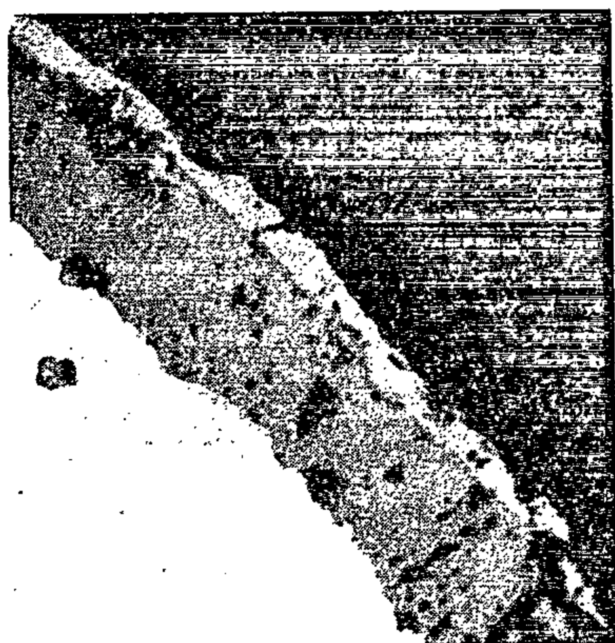


Fig. 3.

Fig. 3. — Plaquettes obtenues par oxydation du fer de zone fondue (G × 7 500). On remarque que, les conditions de préparation étant identiques, les plaquettes sont plus développées que sur le fer moins pur.



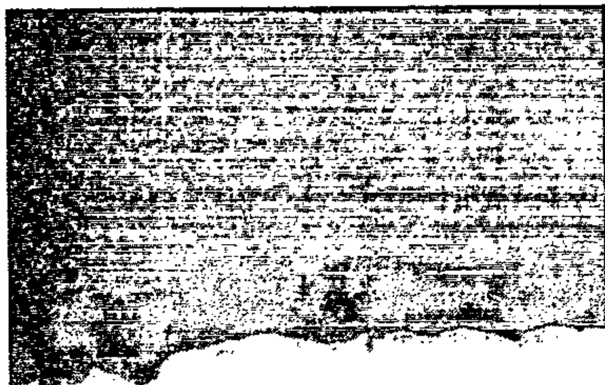


Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4. — Coupe d'un fil de fer oxydé à 550°C (G × 1200). On observe en clair le fer, puis une couche de magnétite foncée, puis une couche de sesquioxyde Fe_2O_3-α sur laquelle on devine des fils.

Fig. 5. — Coupe d'un fil de fer oxydé à 400°C (G × 1200). Seule la couche solution solide magnétite sesquioxyde cubique désordonné sépare le fer des plaquettes.

L'étude des « whiskers » par microdiffraction électronique montre que les fils obtenus à 550°C sont du sesquioxyde rhomboédrique Fe_2O_3-α, leur direction étant $[0\,1\bar{1}0]$ et les plaquettes obtenues à 400°C du sesquioxyde cubique Fe_2O_3-γ, leur plan étant le plan (110).

Les diagrammes de rayons X obtenus par la méthode de Debye-Scherrer sur les échantillons oxydés à 550°C montrent la présence de trois phases

qui sont, outre le fer, la magnétite et le sesquioxyde rhomboédrique. Si l'oxydation a été effectuée au-dessous de 400°C les diagrammes révèlent l'existence de deux phases constituées par le fer et une solution solide de magnétite et de sesquioxyde cubique désordonné [3], [4].

Il semble donc que les produits de l'oxydation doivent se présenter de la façon suivante : sur le fer oxydé au-dessus de 550°C se succèdent une couche de magnétite, une couche de sesquioxyde rhomboédrique, puis les « whiskers ». Quand l'oxydation a lieu à température inférieure à 400°C seule la solution solide magnétite-sesquioxyde cubique sépare le fer des plaquettes. L'étude micrographique confirme ces résultats (*fig.* 4 et 5).

Nous avons oxydé des échantillons de puretés et d'états structuraux différents. Le nombre et la forme des plaquettes sont identiques, que le fer soit recuit ou écroui. En effet, après le traitement d'oxydation, le fer Armco n'est pas ou très faiblement recristallisé, les défauts et les dislocations créés par l'écrouissage n'ont donc pas été éliminés. Par contre, les plaquettes qui se développent sur du fer de haute pureté [5] ont une longueur maximale supérieure à celle des plaquettes obtenues sur du fer Armco (*fig.* 1 et 3).

La différence du résultat de l'oxydation des deux fers semble donc liée à une différence de pureté chimique de ceux-ci plus qu'à la différence de leur perfection cristalline.

[1] E. A. Gulbransen et T. P. Copan, *Metallurgical Society Conferences*, 4, avril 1959, p. 155.

[2] Ch. Messager, *Mémoires scientifiques de la Revue de Métallurgie*, n° 5, mai 1961, p. 357.

[3] R. Collongues, *Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 324, 1957.

[4] I. Behar, *Thèse*, Paris, 1961.

[5] J. Talbot, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1577.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Mesure du potentiel d'un catalyseur en cours de réaction. Utilisation d'électrodes « dispersées »*. Note (*) de M. **Pierre Boutry**, Mme **Odile Bloch** et M. **Jean-Claude Balaceanu**, présentée par M. Paul Pascal.

On a montré qu'un catalyseur en suspension dans un électrolyte, en présence d'un collecteur conducteur, constitue une électrode présentant toutes les propriétés et utilisations des électrodes compactes classiques. Un tel dispositif permet, entre autres, de suivre le potentiel du catalyseur au cours d'une réaction.

Dans le cadre d'une étude des réductions catalytiques d'ions minéraux plurivalents par l'hydrogène en phase aqueuse, nous avons entrepris de mesurer et d'interpréter la variation du potentiel pris par le catalyseur dispersé dans la solution au cours de la réaction en utilisant une technique analogue à celle de Sokolsky et coll. [1].

Un moyen rapide et significatif d'étude du comportement électrochimique d'un corps sur une électrode consiste à construire sa courbe de polarisation [2]. Cette courbe, spécifique de l'ensemble corps + électrode, permet de comparer diverses électrodes en utilisant un même corps. Nous avons donc construit les courbes caractéristiques de l'hydrogène en milieu acide (H_2SO_4 5 N) avec diverses électrodes, à l'aide de la cellule schématisée (*fig.* 1). L'électrode de référence utilisée était une électrode au sulfate mercureux avec pont de K_2SO_4 saturé. Le potentiel a été imposé à ± 5 mV au moyen d'un potentiostat Tacussel (PRT 2000). La solution, thermostatée à 30°C, était agitée par un barreau aimanté entraîné par un agitateur magnétique.

Nous avons d'abord vérifié que ce potentiel n'était fonction que du catalyseur en étudiant successivement le comportement d'une électrode formée d'un fil ou d'une plaque métallique polie plongeant dans une suspension d'un catalyseur constitué de platine sur charbon (5 % Pt), puis celui d'une électrode de platine platiné de mêmes dimensions.

Les divers métaux utilisés furent : Au (fil), W (fil), Pt (fil et plaque), Cu (fil). Tous ces métaux, à l'exception du cuivre, sont inaltérables dans nos solutions. Quant au cuivre, lorsqu'on plonge l'électrode ainsi constituée dans la solution acide en l'absence du catalyseur, elle prend le potentiel correspondant à la dissolution du cuivre même en atmosphère d'hydrogène. Par contre, si l'on ajoute le catalyseur, dans les mêmes conditions, on obtient le potentiel correspondant à l'équilibre $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$ sur platine. Pour les autres métaux, il est possible, en présence de catalyseur, de construire la courbe de polarisation de l'hydrogène; ces courbes sont identiques alors que sans catalyseur l'oxydation de l'hydrogène est impossible (Au, W) ou très faible (Pt poli).

Les propriétés électrochimiques de l'électrode « dispersée » constituée du catalyseur en suspension et du fil ou de la plaque métallique polie (que nous appellerons « collecteur ») sont donc bien caractéristiques du catalyseur et indépendantes de la nature du collecteur.

Ce point établi, nous avons étudié, dans des conditions d'agitation constantes, l'influence de la masse de catalyseur mis en suspension dans la solution d'électrolyte sur l'intensité débitée. Pour cela nous avons construit la courbe de polarisation de l'hydrogène sur une plaque de platine poli (1 × 1 × 0,5 cm) seule, puis en présence de quantités croissantes de catalyseur. Nous avons ensuite recouvert la même plaque d'un dépôt de noir de platine et construit la courbe de polarisation. Les résultats obtenus (*fig.* 2)

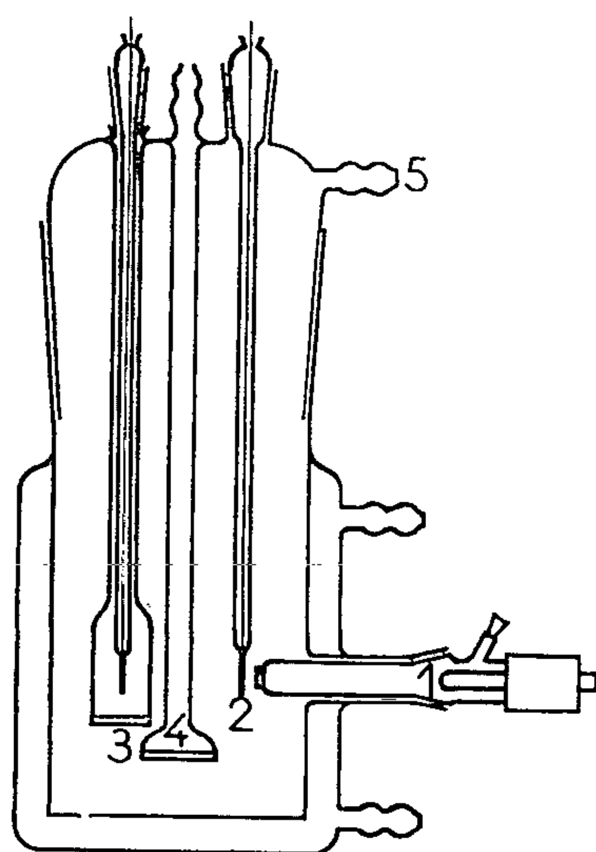


Fig. 1.

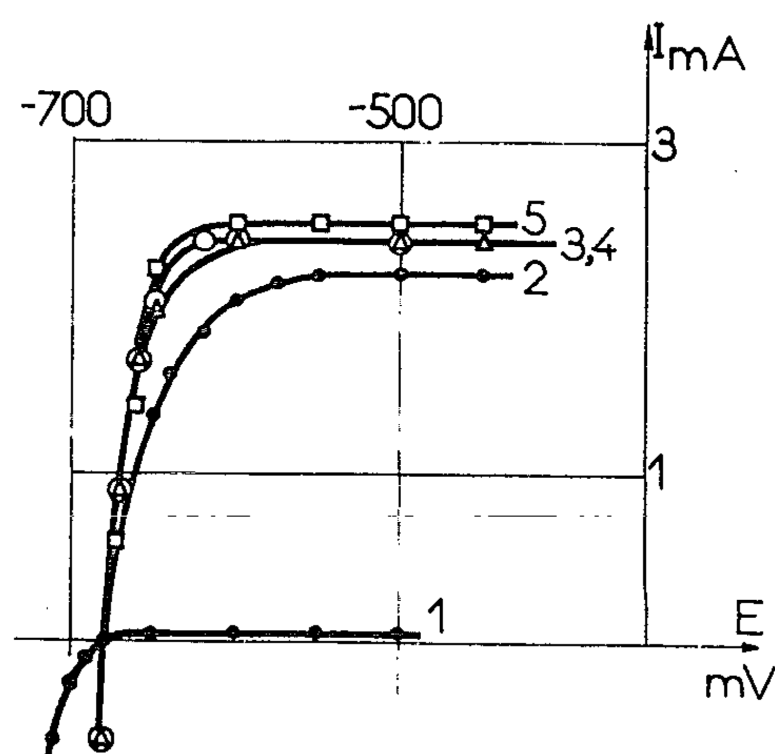


Fig. 2.

Fig. 1. — Cellule d'électrolyse.
1, électrode de référence; 2, électrode indicatrice; 3, contre-électrode; 4, arrivée gaz; 5, départ gaz.

Fig. 2. — Courbes de polarisation de l'hydrogène.

montrent qu'il se produit une saturation de la solution et que l'intensité obtenue atteint une limite voisine de celle obtenue avec le platine platiné. On peut donc supposer que pour des quantités appréciables de catalyseur, le facteur limitatif est dû aux dimensions géométriques du collecteur.

L'électrode « dispersée » a donc les mêmes caractéristiques qu'une électrode compacte de mêmes dimensions que le collecteur, et elles ont des comportements électrochimiques identiques.

Il apparaît par conséquent possible d'appliquer aux électrodes dispersées les diverses considérations électrochimiques relatives aux électrodes compactes et d'en déduire un certain nombre de renseignements sur l'activité du catalyseur lui-même ou des composés susceptibles de se trouver présents à la surface de ce catalyseur.

On peut ainsi tracer, pour un réactif donné, les courbes de polarisation sur des électrodes dispersées constituées d'une même quantité de divers catalyseurs et comparer les densités de courant obtenues; les plus fortes densités correspondront aux catalyseurs les plus actifs. En rapportant l'activité au gramme de platine, nous avons ainsi pu voir que le platine sur charbon utilisé (5 % Pt) était 1,3 fois plus actif que du platine colloïdal Degussa (1 % Pt) pour la réduction des ions minéraux.

Étant donné un réactif se trouvant à l'état adsorbé sur un catalyseur en poudre, il apparaît possible, par transposition des méthodes chronopotentiométriques ou chronoampérométriques à ce type d'électrode, de déterminer les quantités totales de réactif adsorbé. On peut aussi, comme l'ont fait Shlygin et Podvyazkin ([3]), déterminer des surfaces de catalyseur. Des précautions doivent toutefois être prises dans cette sorte d'étude car il n'est pas possible d'imposer un potentiel à l'ensemble du catalyseur en suspension mais seulement à la fraction qui se trouve à un instant donné au contact du collecteur.

D'autre part, le potentiel pris par le catalyseur, en présence de mélanges de divers réactifs oxydants ou réducteurs, est un potentiel mixte dont la valeur correspond à l'égalité des vitesses d'oxydation et de réduction, les grains de catalyseur se trouvant en circuit ouvert ([4]). Ceci permet, en combinant les mesures électrochimiques et cinétiques, d'étudier un certain nombre de réactions en milieu ionisant.

(*) Séance du 19 mars 1962.

([1]) D. V. SOKOLSKY et V. A. DRUZ, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 73, 1950, p. 949; *Zhur. Fiz. Khim.*, 26, 1952, p. 364 (*Chem. Abst.*, 1952, p. 4715 *f*); Y. A. SKOPIN et D. V. SOKOLSKY, *Vestnik Akad. Nauk. Kazakh S. S. R.*, 12, n° 6, 1956, p. 89 (*Chem. Abst.*, 1956, p. 14471 *b*); D. V. SOKOLSKY et G. D. ZAKYMBAEVA, *Proc. Acad. Sc. U.R.S.S.*, 124, 1959, p. 153; D. V. SOKOLSKY et V. P. CHMONINA, *Actes 2e Cong. Intern. Catalyse*, 2, Technip, Paris, 1961, p. 2733.

([2]) G. CHARLOT, J. BADOZ-LAMBLING et B. TRÉMILLON, *Les réactions électrochimiques*, Masson, Paris, 1959.

([3]) YU A. PODVYAZKIN et A. I. SHLYGIN, *Soviet Electrochemistry*, I, Consultants bureau, New-York, 1961, p. 27.

([4]) P. BOUTRY, O. BLOCH et J. C. BALACEANU, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (sous presse).

(*Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude d'un dosage colorimétrique spécifique des polyaldéhydes obtenus par oxydation de quelques osides au moyen de l'acide periodique.* Note de MM. **Alberto Jurado-Soler** et **Michel Guernet**, présentée par M. René Fabre.

Sous l'action d'un excès d'acide periodique, les diholosides réducteurs et les oligosides non réducteurs fournissent des polyaldéhydes. La β-naphtylamine en présence de thymol, d'acide acétique, et d'acide orthophosphorique donne avec ceux-ci une coloration rose spécifique qui permet leur dosage colorimétrique pour des quantités de l'ordre de 0,125 à 1,25 μmoles.

Nous avons étudié sur différents polyaldéhydes provenant de l'oxydation d'oligosides par l'acide periodique l'action de la β-naphtylamine en présence de thymol et d'acide phosphorique.

Le réactif a la composition suivante :

β-naphtylamine	0,10 g
Thymol	1,00 g
Éthanol à 80°	150 ml
Acide phosphorique	2 ml

et la réaction s'effectue en milieu acétique.

Nous avons oxydé successivement par l'acide periodique en excès l'α-méthyl-D-arabopyranoside, les α et β-méthyl-D-glucopyranosides, l'α-méthyl-D-galactopyranoside, le lactose, le mélibiose, le saccharose et ses galactosides (raffinose et stachyose). Les quantités d'acide periodique mises en jeu correspondent à 1,5 fois les quantités nécessaires pour dégrader les osides en polyaldéhydes. Par dilution convenable, la solution de polyaldéhyde doit être amenée à une concentration comprise entre 0,125 et 1,25 μmoles/ml. On opère sur ce volume de 1 ml après avoir réduit les composés oxygénés de l'iode par addition d'une goutte de solution aqueuse de sulfite neutre de sodium à demi-saturation.

Après un contact de 30 mn, l'addition de 2 ml de réactif et de 6 ml d'acide acétique cristallisable, fournit par séjour de 1 h au bain-marie bouillant une coloration rose évaluée spectrophotométriquement.

Un témoin contenant de l'eau distillée, et une série d'étalons contenant des quantités croissantes de polyaldéhydes correspondants obtenus cristallisés lors d'un travail précédent, sont traités d'une manière identique.

La lecture s'effectue pour la longueur d'onde de 480 mμ à l'aide de cuves de 2 cm en réglant le zéro du spectrophotomètre sur la solution témoin.

Dans ces conditions les spectres d'absorption de la coloration fournie par tous les composés envisagés sont identiques.

L'intensité de la coloration varie suivant la nature des polyaldéhydes et la densité optique moléculaire est comprise entre 1.10^3 et $7,7.10^3$.

Les valeurs relatives à chaque composé sont les suivantes :

Dialdéhyde de l'α-méthyl-D-arabopyranoside	18,8.10^4
» α-méthyl-D-glucopyranoside	42,8 »
» β-méthyl-D-glucopyranoside	42,8 »
» α-méthyl-D-galactopyranoside	42,8 »
Trialdéhyde du mélibiose	10,0 »
Tétraldéhyde du lactose	31,6 »
» saccharose	48,2 »
Hexaldéhyde du raffinose	48,2 »
Octoaldéhyde du stachyose	77,0 »

L'absence de coloration avec de nombreux aldéhydes aliphatiques ou aromatiques a été vérifiée.

Les oses et les produits intermédiaires apparaissant au cours des oxydations periodiques ne réagissent pas dans ces conditions opératoires.

Seuls les pentoses donnent une coloration, mais son intensité est 10 fois moins forte que celle fournie par le dialdéhyde de l'α-méthyl-D-glucopyranoside.

Acétaldéhyde, formaldéhyde et acide formique ne donnent aucune coloration.

L'acide periodique et l'acide iodique n'interfèrent pas.

(Laboratoire de Chimie analytique, Faculté de Pharmacie, Paris.)

CHIMIE MINÉRALE. — *La réaction du bioxyde d'azote sur le sodium.* Note (*) de MM. **Jean Besson** et **Max Azzopardi**, présentée par M. Louis Hackspill.

L'étude cinétique de la réaction du bioxyde d'azote sur le sodium (formation de nitrite) met en évidence l'existence de deux domaines de pressions, correspondant respectivement à un régime parabolique et à un régime logarithmique.

Il existe peu de travaux concernant l'action du bioxyde d'azote (NO_2) sur les métaux alcalins. Gay-Lussac et Thénard ([1]) d'une part, Holt et Sims ([2]) d'autre part, ont étudié l'action de ce gaz sur le potassium. Ces auteurs constatent qu'il se forme un mélange de nitrite et d'un peu de nitrate, mais ils ne précisent pas la température de l'expérience.

En ce qui concerne le sodium, des travaux ont été effectués par Holt et Sims ([2]), ainsi que par Sabatier et Senderens ([3]). Ces derniers, avec le métal solide, ont mis en évidence la formation de nitrite uniquement, tandis que Bawn et Evans ([4]), avec le sodium vapeur, auraient obtenu de l'oxyde.

Aucune étude cinétique de ces réactions n'a été faite.

Nous avons étudié l'action du bioxyde d'azote sur le sodium à des températures comprises entre 22 et 105°C et des pressions entre 50 et 600 mm de mercure. Suivant un dispositif décrit par Müller ([5]), la pression totale de gaz est maintenue constante à 1 mm de mercure près, grâce à une vanne communiquant avec une réserve de gaz et commandée par un relai couplé à un manomètre à contact. La cinétique de la réaction est déterminée par la variation de pression Δp du bioxyde d'azote dans la réserve. Cette variation est proportionnelle à la masse de gaz fixée.

Le seul produit décelable aux rayons X est alors du nitrite de sodium. La réaction s'écrit donc simplement : $NO_2 + Na \rightarrow NaNO_2$.

La formation d'un peu de nitrate constatée par Holt et Sims ([2]) peut s'expliquer soit par l'oxydation du nitrite formé si la température est suffisamment élevée suivant la réaction $NaNO_2 + NO_2 \rightarrow NaNO_3 + NO$, soit, si le gaz est mal desséché, par la formation d'un peu de soude qui réagit alors sur le bioxyde pour donner le mélange de nitrate et nitrite.

Résultats. — L'étude de l'influence de la pression conduit, à chaque température, à distinguer deux domaines :

1° *Au-dessous d'une certaine valeur p_l de la pression,* la cinétique est logarithmique : $\Delta p = k \log (at + 1)$ et les coefficients k et a, c'est-à-dire la vitesse de la réaction, dépendent de la pression.

2° *Au-dessus de cette valeur p_l,* la cinétique est parabolique : $(\Delta p)^2 = kt$, et le coefficient k ne dépend pas de la pression.

Ces faits sont bien mis en évidence par les figures 1 et 2, relatives à une température de 22 ± 1°C. Pour cette température la valeur p_l de la pression peut être fixée à 190 ± 5 mm de mercure.

Les courbes de la figure 1, tracées sous la forme $\Delta p = f(\sqrt{t})$, montrent l'écart à la cinétique parabolique pour des pressions inférieures ou égales à 190 mm.

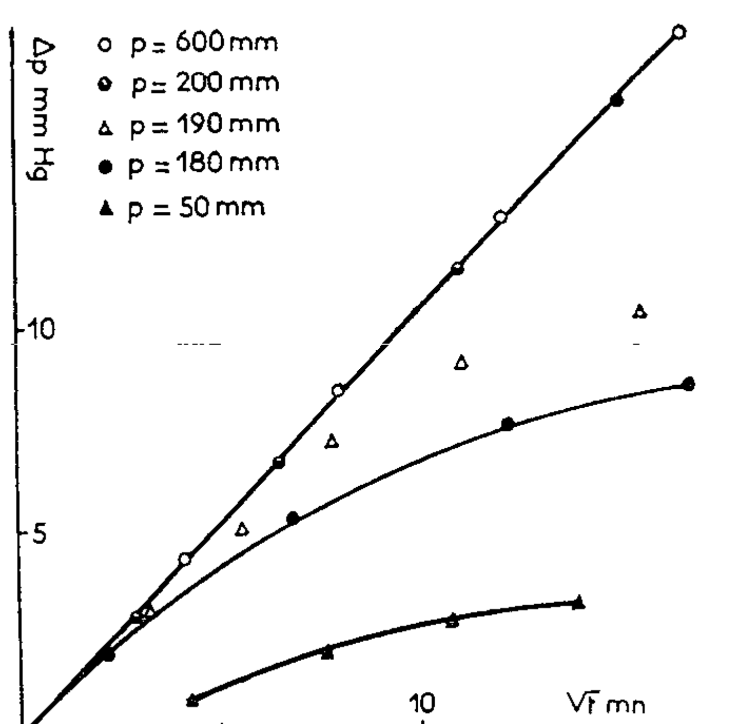


Fig. 1

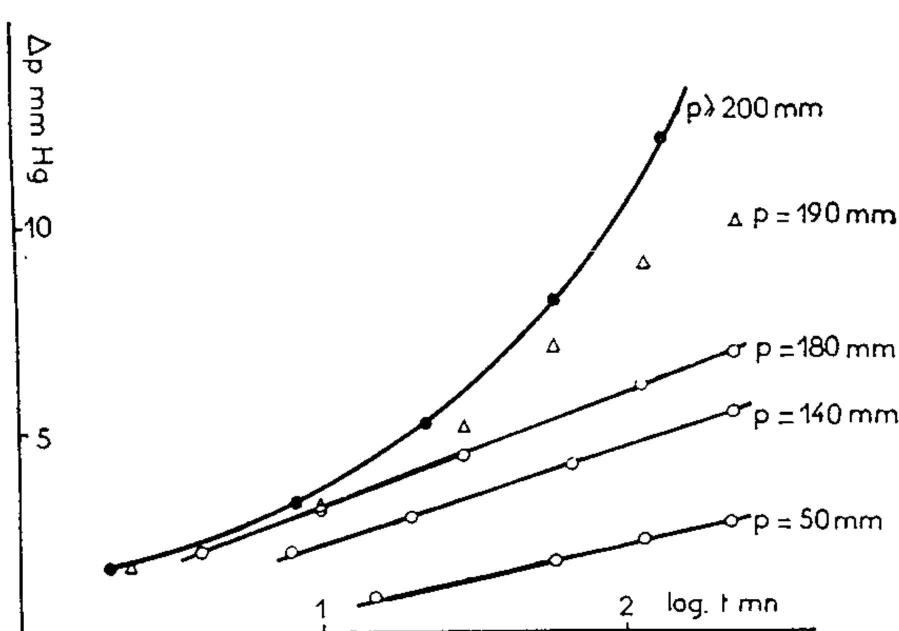


Fig. 2

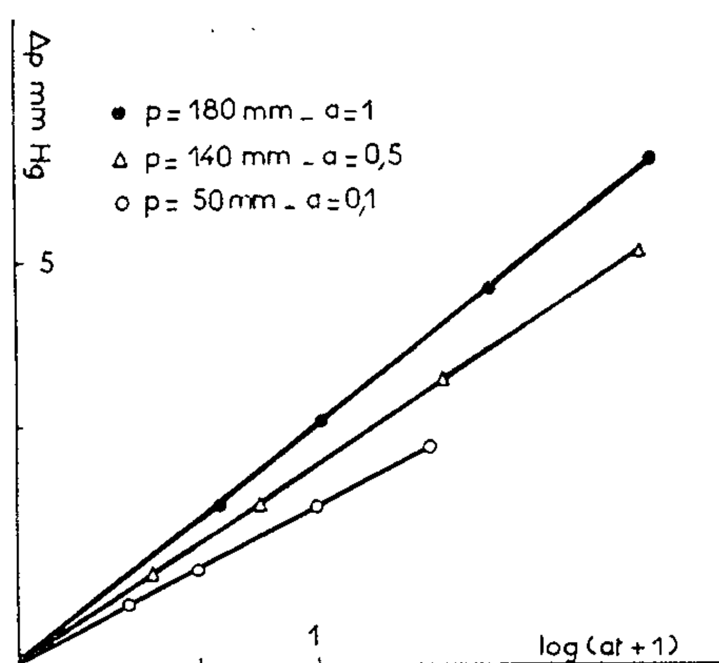


Fig. 3

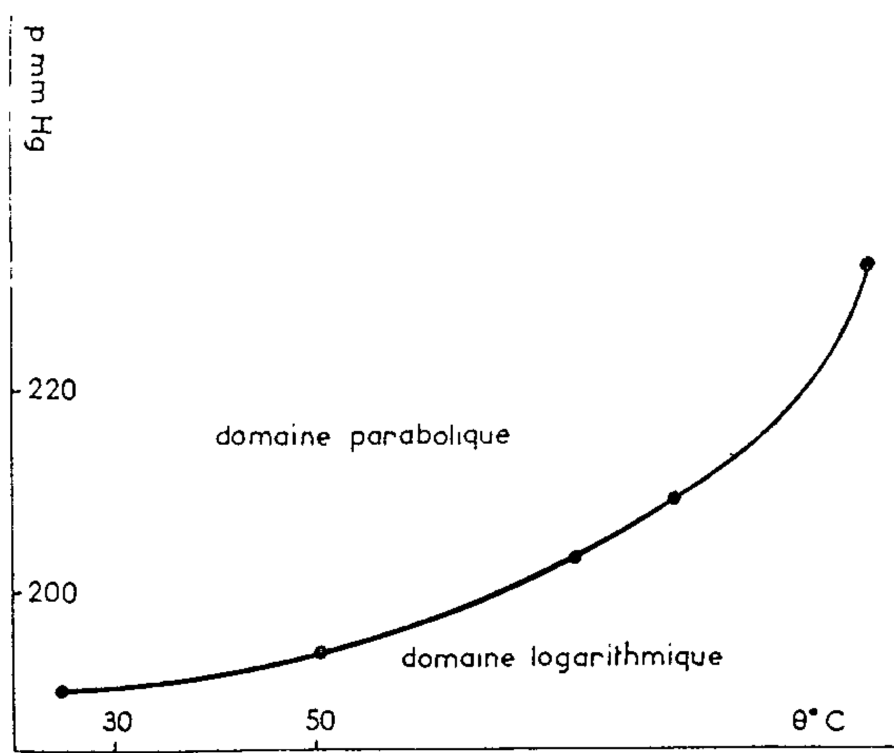


Fig. 4

Les courbes de la figure 2, ont été tracées sous la forme $\Delta p = f(\log t)$, le terme 1 devenant vite négligeable devant at. Quand ces courbes sont linéaires ($p < 190$ mm), on peut en déduire la valeur des coefficients a et k et tracer les courbes $\Delta p = f[\log(at + 1)]$ qui sont effectivement des droites passant par l'origine et dépendant de p (*fig.* 3).

Les mêmes expériences conduisent, à d'autres températures, à des résultats identiques. Seule la pression limite p_l varie. La figure 4 indique la variation de cette pression avec la température. Dans le domaine parabolique, la figure 5 donne quelques courbes $\Delta p = f(\sqrt{t})$ à partir desquelles

il est possible d'estimer l'énergie d'activation de la réaction. Dans le domaine logarithmique on constate aussi, bien entendu, l'influence de la température, mais comme la vitesse dépend également de la pression, le calcul et l'interprétation d'une énergie d'activation présentent des difficultés qui seront étudiées par ailleurs.

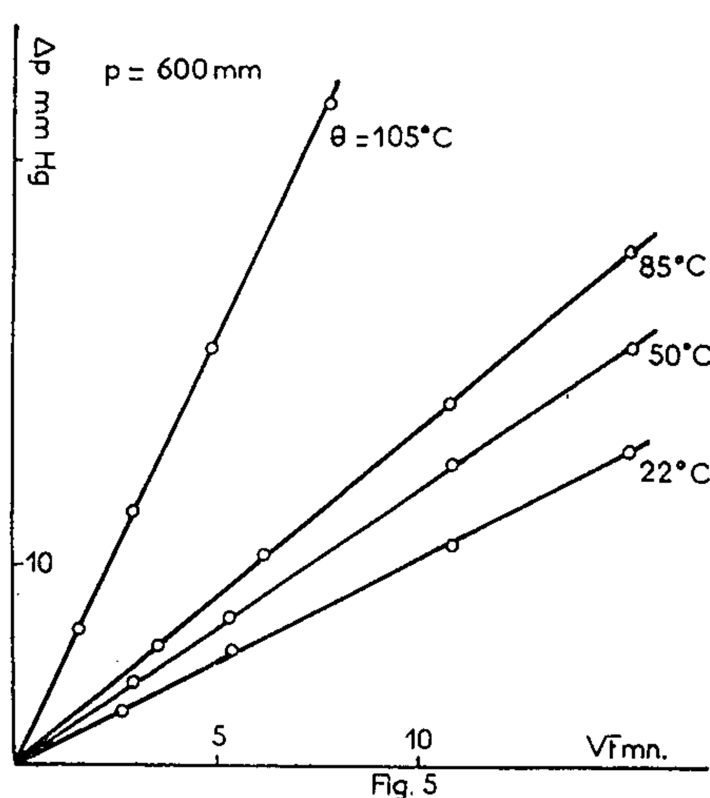


Fig. 5.

Quoi qu'il en soit, les résultats présentés ici attirent l'attention sur l'influence de la pression dans les réactions hétérogènes, influence dont on s'est assez peu préoccupé jusqu'ici. Une interprétation correcte de cette influence paraît susceptible de conduire à des conclusions intéressantes sur la validité des théories proposées.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) L. J. GAY-LUSSAC et L. J. THÉNARD, *Recherches physicochimiques*, I, Paris, 1811, p. 310.

(2) W. HOLT et W. E. SIMS, *J. Chem. Soc.*, 65, 1894, p. 440.

(3) J. P. SABATIER et J. B. SENDERENS, *Ann. Chim. Phys.*, [7], 7, 1896, p. 394.

(4) C. E. H. BAWN et A. G. EVANS, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1937, p. 1571.

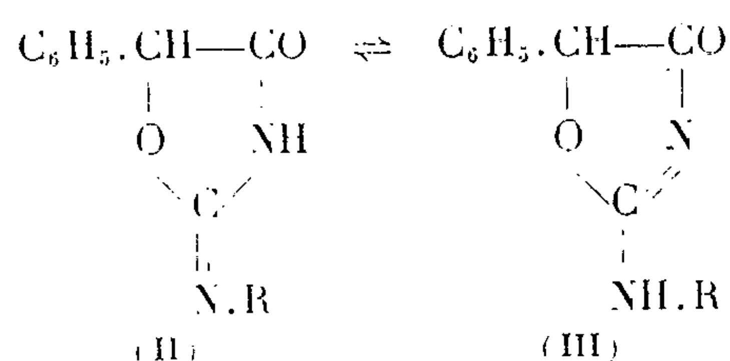
(5) W. MÜLLER, *Thèse de Doctorat*, Sarrebruck, 1958.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, Grenoble.*)

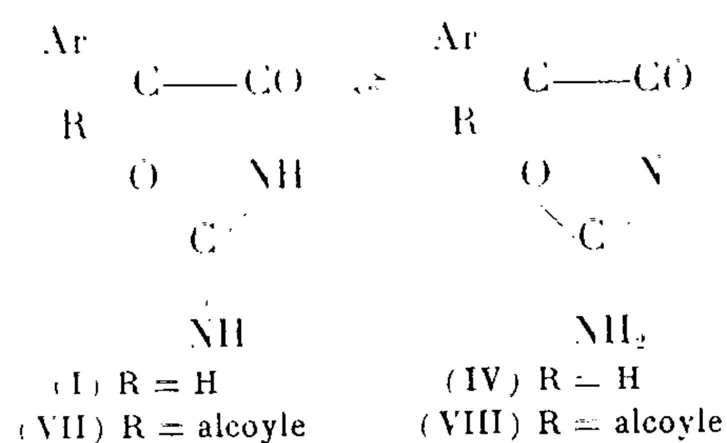
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la tautomérie aryl-5 imino-2 oxazolidones-4 ⇌ aryl-5a mino-2 oxazolinones-4.* Note (*) de MM. **Henry Najer**, **René Giudicelli** et **Jacques Menin**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons récemment décrit (¹) la synthèse de quelques aryl-5 imino-2 oxazolidones-4 (I) auxquelles nous avions attribué la structure imino-2 oxazolidone-4 (I), en accord avec celle que Traub et Ascher (²) et Aspelund (³) attribuent à la phényl-5 imino-2 oxazolidone-4 (I, Ar = C_6H_5).

Dans une Note précédente (⁴), nous avons montré que, dans l'équilibre tautomère phényl-5 alcoylimino-, aralcoylimino-2 oxazolidones-4 (II) ⇌ phényl-5 alcoylamino-, aralcoylamino-2 oxazolinones-4 (III), la forme amino-2 oxazolinone-4 (III) est prédominante :



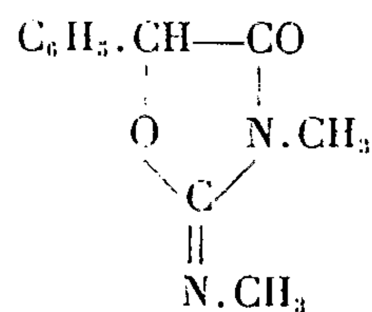
Cette constatation nous a conduits à rechercher si les composés (I) se présentent sous forme d'aryl-5 imino-2 oxazolidones-4 (I), ou sous la forme tautomère d'aryl-5 amino-2 oxazolinones-4 (IV).

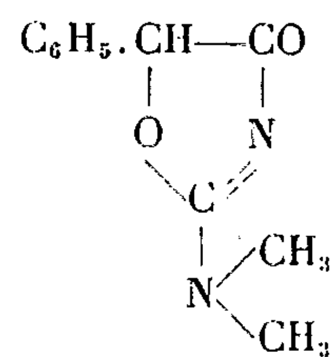


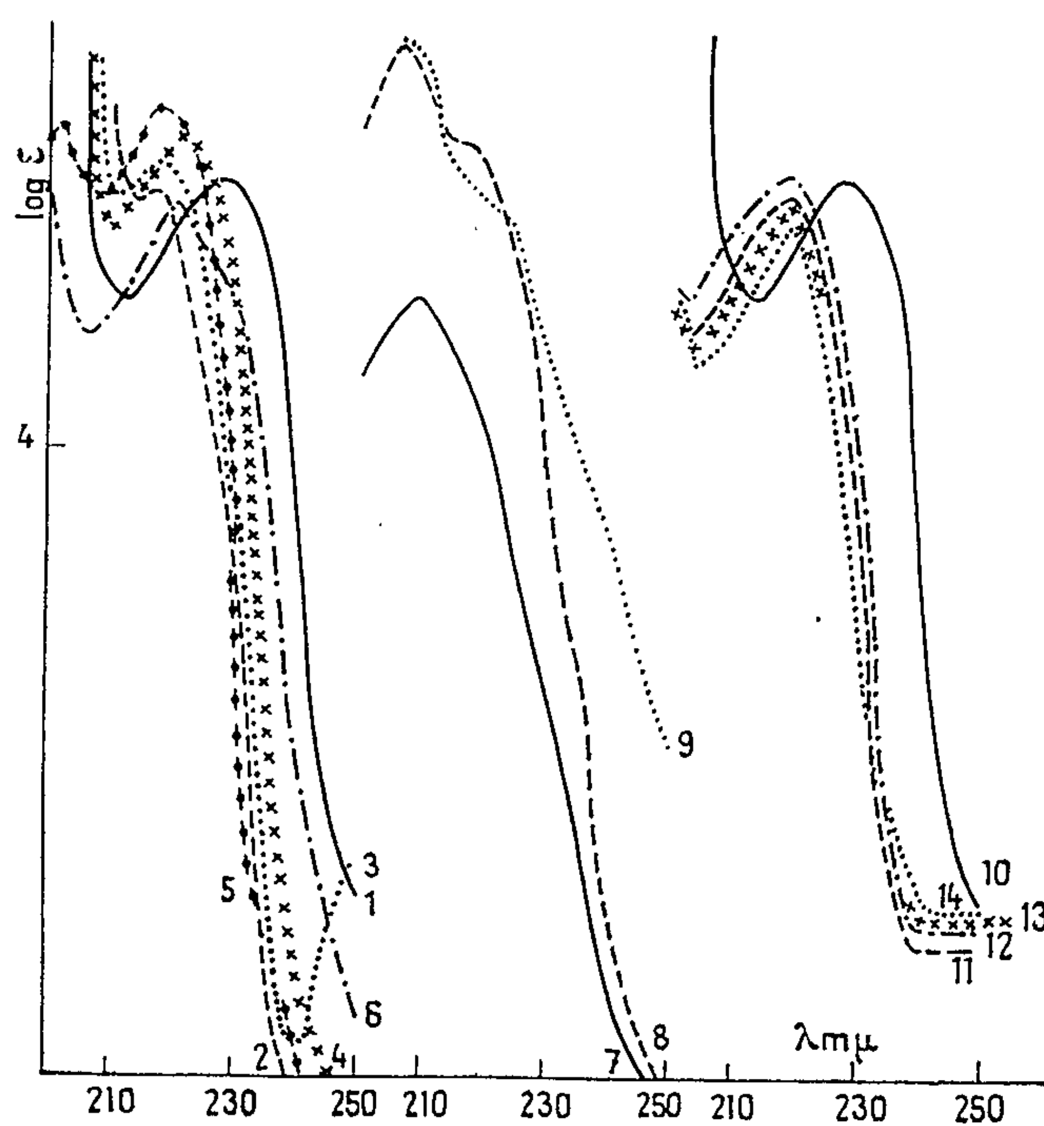
Nous avions déjà vu (⁴) que le spectre ultraviolet de la phényl-5 méthyl-3 méthylimino-2 oxazolidone-4 (V) présente un maximum d'absorption à 209 mμ. Ce maximum est présent dans les spectres de deux des composés (I) ⇌ (IV) que nous avons synthétisés : la (diméthoxy-2'.3' phényl)-5 imino-2 oxazolidone-4 (λ_{max} = 206 mμ) et la (diméthoxy-3'.4' phényl)-5 imino-2 oxazolidone-4 (λ_{max} = 206 mμ).

Le spectre ultraviolet (⁴) de la phényl-5 diméthylamino-2 oxazolinone-4 (VI) présente un maximum d'absorption à 228 mμ, maximum

qu'on retrouve dans les spectres des cinq autres composés (I) ⇄ (IV) préparés par nous ($\lambda_{max} = 216\text{-}220\ m\mu$).







Spectres ultraviolets déterminés dans l'alcool, à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman DKI, dans des cellules en quartz de 0,1 cm d'épaisseur.

		λ_{max}.	log ε.
1 et 10.	Phényl-5 diméthylamino-2 oxazolinone-4	228	4,43
2.	Phényl-5 amino-2 oxazolinone-4	217	4,41
3.	(Chloro-2′ phényl)-5 amino-2 oxazolinone-4	218	4,46
4.	(Chloro-4′ phényl)-5 amino-2 oxazolinone-4	221	4,49
5.	(Méthoxy-2′ phényl)-5 amino-2 oxazolinone-4	218	4,54
6.	(Méthoxy-4′ phényl)-5 amino-2 oxazolinone-4	220	4,39
7.	Phényl-5 méthyl-3 méthylimino-2 oxazolidone-4	209	4,24
8.	(Diméthoxy-2′.3′ phényl)-5 imino-2 oxazolidone-4	206	4,65
9.	(Diméthoxy-3′.4′ phényl)-5 imino-2 oxazolidone-4	206	4,64
11.	Phényl-5 éthyl-5 amino-2 oxazolinone-4	218	4,40
12.	Phényl-5 *n*-propyl-5 amino-2 oxazolinone-4	218	4,44
13.	Phényl-5 isopropyl-5 amino-2 oxazolinone-4	219	4,39
14.	Phényl-5 cyclohexyl-5 amino-2 oxazolinone-4	218	4,36

La présence dans les spectres ultraviolets des deux (diméthoxyphényl)-5 imino-2 oxazolidones-4 d'un point d'inflexion à 218 mμ prouve que leur

forme tautomère amino-2 oxazolinone-4 (IV) n'est pas complètement absente. Inversement, la présence dans le spectre de la (méthoxy-2′ phényl)-5 amino-2 oxazolinone-4 d'un deuxième maximum à 202 mμ indique que sa forme tautomère, la (méthoxy-2′ phényl)-5 imino-2 oxazolidone-4, y est probablement présente.

On peut en conclure que, dans l'équilibre tautomère (I) ⇌ (IV), suivant la nature, la position et le nombre des substituants portés par le radical aryle, c'est tantôt la forme amino-2 oxazolinone-4 (IV), tantôt la forme imino-2 oxazolidone-4 (I) qui prédomine.

Les spectres infrarouges des cinq composés (IV) possédant une structure d'amino-2 oxazolinone-4 (IV), déterminés en phase solide, ne présentent pas [4] la double bande caractéristique de la fonction amine primaire à 3 500-3 300 cm⁻¹ [5]. Ces composés étant pratiquement insolubles dans les solvants non polaires, nous n'avons pas pu mettre en évidence cette double bande.

Par contre, les phényl-5 alcoyl-5 imino-2 oxazolidones-4 (VII) dont nous avons dernièrement [6] décrit la synthèse, et dont les spectres ultraviolets présentent également un maximum d'absorption à 218-220 mμ, sont suffisamment solubles dans le dioxanne pour permettre la détermination de leurs spectres infrarouges dans ce solvant. Ces derniers présentent, dans la région 3 500-3 300 cm⁻¹, la double bande de l'amine primaire, d'où l'on conclut que dans l'équilibre tautomère phényl-5 alcoyl-5 imino-2 oxazolidones-4 ⇌ phényl-5 alcoyl-5 amino-2 oxazolinones-4 (VIII), la forme amino-2 oxazolinone-4 (VIII) prédomine.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) H. Najer, R. Giudicelli, E. Joannic-Voisinet et M. Joannic, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1226.

(2) W. Traub et R. Ascher, *Ber. chem. Ges.*, 46, 1913, p. 2081.

(3) H. Aspelund, *Acta Aacemiæ Aboensis, Math. et Phys.*, 12, n° 5, 1939, p. 25.

(4) H. Najer, R. Giudicelli, J. Ménin et J. Loiseau, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2173.

(5) L. J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of complex Molecules*, Methuen and Co. Ltd., Londres, p. 249-250.

(6) H. Najer et R. Giudicelli, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1907.

(*Service de Recherches des Laboratoires Dausse, Paris.*)

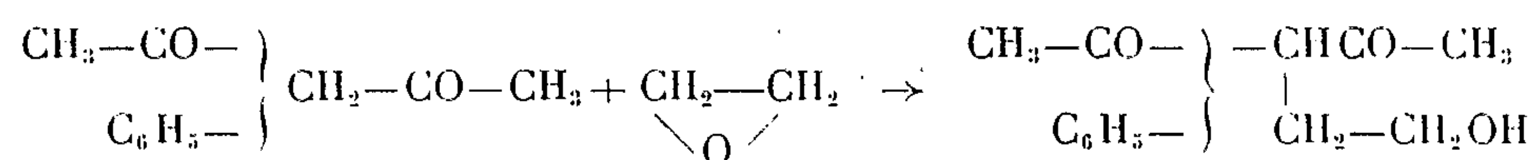
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la condensation de l'oxyde d'éthylène avec l'acétylacétone et la méthylbenzylcétone.* Note (*) de M. **Henry Gault**, Mme **Marguerite Sélim** et Mlle **Nicole Le Corre**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans le cadre de recherches sur les condensations de l'oxyde d'éthylène avec des composés à hydrogène mobile, les auteurs ont étudié le cas de l'acétylacétone et de la méthylbenzylcétone et exposent les premiers résultats qu'ils ont obtenus.

Au cours de l'étude expérimentale, actuellement en cours, des condensations de l'oxyde d'éthylène avec divers composés à hydrogène mobile en vue de préparer les dérivés hydroxyéthylés puis, par déshydratation, les dérivés éthyléniques correspondants, nous avons fait porter, entre autres, nos essais sur deux cétones, l'une acyclique, l'acétylacétone, l'autre aromatique, la méthylbenzylcétone.

Dans l'un et l'autre cas, nous avons obtenu les hydroxyéthylcétones attendues mais, à la vérité, avec des rendements extrêmements faibles, les vitesses de polymérisation de l'oxyde d'éthylène dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placés et sans doute aussi la vitesse d'enchaînement progressif avec les fonctions alcools des cétones-alcools formées, étant plus grandes que celle de sa condensation avec les cétones mises en œuvre.

Expérimentalement, nous avons suivi très exactement la technique de Johnson [1], la seule qui nous ait donné jusqu'à présent des résultats positifs, toutes les modifications que nous ayons tenté d'y apporter n'ayant eu que des conséquences défavorables :

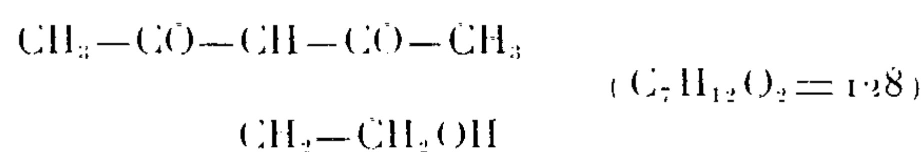


1. Condensation de l'oxyde d'éthylène avec l'acétylacétone. — *a.* 1 mole *pour* 1 mole. — A une solution hydroalcoolique de soude (eau, 300 ml; éthanol, 100 ml; soude, 1 mole, 40 g), on ajoute de l'acétylacétone (1 mole, 100 g). Cette solution est placée dans un erlenmeyer refroidi par un bain de glace et sel. On fait alors barboter lentement de l'oxyde d'éthylène gazeux (1 mole, 44 g) dans le mélange réactionnel en agitant de temps à autre.

Après réaction, on laisse revenir lentement à la température ambiante, neutralise ensuite à l'acide acétique et extrait au benzène (3 fois 100 ml). On sèche les extraits benzéniques sur sulfate de sodium, élimine le benzène et distille le résidu sous pression réduite : on recueille, par distillation, deux fractions principales,

$\acute{E}_{22}$ 46° : acétylacétone (50 g);

$\acute{E}_{0,1}$ 80° : hydroxyéthyl-3 pentanedione-2.4 (13 g);



Rdt de transformation : 10 %;

Rdt par rapport à la théorie : 20 %,

et ensuite des composés plus lourds, résultant vraisemblablement de réactions de condensation progressive de l'oxyde d'éthylène sur lui-même ou avec la dicétone-alcool.

Analyse de l'hydroxyéthyl-3 pentanedione-2.4 : théorique %, C 58,33; H 8,33; trouvé %, C 53,37; H 8,90.

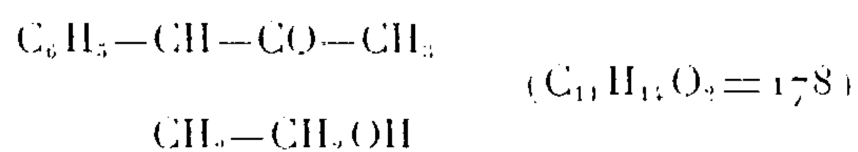
b. 2 mole *pour* 1 mole. — Nous avons suivi le même mode opératoire que dans l'essai précédent.

Au cours de la distillation, nous avons isolé, à l'exclusion de la di-(hydroxyéthyl-3) pentanedione-2.4 attendue, l'hydroxyéthyl-3 pentane dione-2.4 avec un rendement de transformation de 10 % et un rendement théorique de 15 %, accompagnée de produits de polymérisation analogues à ceux que nous venons de signaler.

2. Condensation de l'oxyde d'éthylène avec la méthylbenzylcétone. — *a*. 1 mole *pour* 1 mole. — A 1 mol de méthylbenzylcétone (134 g), on ajoute de la pipéridine jusqu'à obtention de pH 8. On refroidit la solution dans un mélange glace-sel et fait barboter lentement de l'oxyde d'éthylène (1 mole, 44 g). On laisse ensuite revenir lentement à la température ambiante, neutralise par de l'acide chlorhydrique dilué, puis extrait avec un mélange éther-benzène (100 ml, 300 ml). Après distillation des solvants, on fractionne le résidu par distillation sous vide poussé et recueille :

$\acute{E}_{0,01}$ 40° : méthylbenzylcétone (45 g);

$\acute{E}_{0,01}$ 66° : hydroxyéthylméthylbenzylcétone (15 g);



Rdt de transformation : 8 %;

Rdt théorique : 12 %;

Analyse : théorique %, C 74,15; H 7,86; trouvé %, C 74,44; H 7,25, et ensuite des composés plus lourds que nous n'avons pas étudiés.

b. *n* mole *pour* 1 mole. — Nous sommes arrivés, en augmentant progressivement la quantité d'oxyde d'éthylène dissous dans la méthylbenzylcétone, à obtenir des composés huileux, plus lourds que ceux obtenus suivant 2 *a* et renfermant de 1 à 7 mol d'oxyde d'éthylène pour 1 mole de

méthylbenzylcétone, ainsi qu'on peut le déduire du tableau analytique suivant :

$$\begin{array}{c} C_6H_5-CH-CO-CH_3 \\ | \\ (CH_2-CH_2O)_nH \end{array} \qquad (1 < n \leq 7)$$

	Théorique %.		Trouvé %.		
	C.	H.	C.	H.	
$n = 4$..........	65,86	8,38	65,51 65,79	8,23 8,33	$\acute{E}_{0,01}$ 95-97°
$n = 6$..........	63,31	8,54	63,31 63,34	8,69 8,79	$\acute{E}_{0,1}$ 103°
$n = 7$..........	62,44	8,59	62,44 62,50	8,69 8,62	$\acute{E}_{0,1}$ 135-138°

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) WM. L. JOHNSON, Brevet U. S. n° 2.443.827; Brit. n° 601.802.

(Laboratoire de Bellevue du C.E.R.C.O.A., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés de condensation de la 2-aminopyridine avec les aldéhydes. Préparation des dérivés des aldéhydes aliphatiques et détermination de quelques constantes physiques.* Note (*) de

M. **René Tiollais**, Mme **Gilberte Bouget** et M. **Hervé Bouget**, présentée par M. Marcel Delépine.

On sait que si la 2-aminopyridine donne avec les aldéhydes aromatiques, le formol et le chloral des réactions bien connues, en général équimoléculaires ([1]), elle donne avec les autres aldéhydes aliphatiques des produits de condensation différents et mal connus ([2]). Les deux dérivés obtenus par Schmidt et Becker étaient jaune marron, fortement déliquescents et très difficilement cristallisables. Nous avons préparé toute une série de ces dérivés avec un rendement pratiquement quantitatif, et, en apportant de nombreuses modifications au mode de préparation, nous avons obtenu des produits très blancs, bien stables, parfaitement cristallisés et faciles à préparer.

La réaction se fait entre 2 mol de 2-aminopyridine et 1 mol d'aldéhyde :



$$R-CHO + 2\,C_5H_6N_2 \rightarrow R-CH(C_5H_5N_2)_2 + H_2O.$$

On opère la condensation à froid et dans les proportions suivantes : 1 mol d'aldéhyde pour 2 mol de 2-aminopyridine. L'aldéhyde fraîchement distillé est versé dans une solution alcoolique de 2-aminopyridine. Les cristaux qui se forment sont essorés et recristallisés dans le benzène.

On a utilisé des aldéhydes de C_2 à C_{11} à chaîne normale et à chaîne ramifiée dans certains cas. La solubilité des dérivés obtenus variant notablement avec le poids moléculaire, il a fallu adapter le mode opératoire à ces variations de solubilité.

Dans le cas de l'éthanal, il faut placer le récipient où s'opère la condensation, dans un mélange réfrigérant glace-sel. Le dérivé est purifié par recristallisation dans un minimum de benzène à chaud et, au cours de l'essorage, les cristaux sont lavés avec de l'éther anhydre. Dans le cas du propanal et du méthylpropanal, on opère comme précédemment, mais à la température ordinaire. La recristallisation du dérivé du butanal s'opère dans un mélange benzène-éther de pétrole. A partir du dérivé de l'aldéhyde en C_5 et jusqu'au dérivé de l'aldéhyde en C_{11}, il faut pratiquer la condensation sans utiliser d'alcool et en présence d'éther de pétrole qui insolubilise le produit de la réaction. La recristallisation du dérivé obtenu s'effectue dans le benzène, également en présence d'éther de pétrole.

La solubilité de ces dérivés dans les solvants organiques varie considérablement avec leur poids moléculaire. Les premiers termes sont peu solubles à froid dans l'alcool, le benzène; insolubles dans l'éther et l'éther de pétrole. La solubilité dans le benzène augmente notablement du dérivé

de l'éthanal à celui du propanal. Le dérivé du butanal ainsi que les dérivés suivants sont très solubles dans l'éther et les quatre derniers termes deviennent relativement solubles dans l'éther de pétrole.

La masse moléculaire de ces dérivés a été déterminée par cryoscopie dans le cyclohexanol, car ces points, bien que plus ou moins solubles dans le benzène, le sont toujours insuffisamment pour qu'on puisse se trouver dans les limites des lois de Raoult.

Aldéhyde condensé.	Formule brute.	Masse moléculaire.	Point de fusion (°C).
Éthanal........................	$C_{12}H_{14}N_4$	214	122
Propanal........................	$C_{13}H_{16}N_4$	228	154
Butanal........................	$C_{14}H_{18}N_4$	242	110
Méthylpropanal..................	$C_{14}H_{18}N_4$	242	146
Pentanal........................	$C_{15}H_{20}N_4$	256	122
Méthyl-3 butanal................	$C_{15}H_{20}N_4$	256	108
Hexanal........................	$C_{16}H_{22}N_4$	270	100
Heptanal........................	$C_{17}H_{24}N_4$	284	92
Octanal........................	$C_{18}H_{26}N_4$	298	81
Nonanal........................	$C_{19}H_{28}N_4$	312	76
Décanal........................	$C_{20}H_{30}N_4$	326	72
Undécanal......................	$C_{21}H_{32}N_4$	340	66

C'est le dérivé du propanal qui a le point de fusion le plus élevé. Le dérivé du butanal a un point de fusion inférieur à celui de son isomère le méthylpropanal. Inversement le point de fusion du pentanal est supérieur à celui du méthyl-3 butanal. A partir du méthylpropanal, les points de fusion décroissent régulièrement. Nous nous proposons d'étudier cette série de composés dont les résultats paraîtront dans un Mémoire ultérieur.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) STEINHAUSER et DIEPOLDER, *J. prakt. Chem.*, 2, 1916, p. 391.

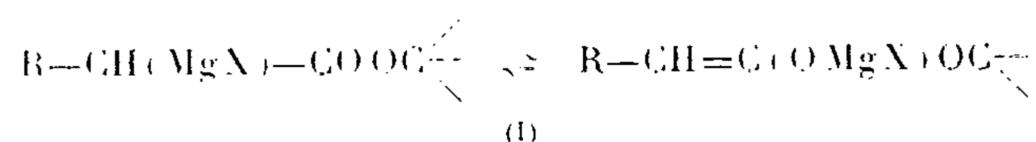
(2) SCHMID et BECKER, *Monats. Chem.*, 46, 1926, p. 675.

(Laboratoire de Chimie organique,
Faculté de Médecine et de Pharmacie de Rennes.)

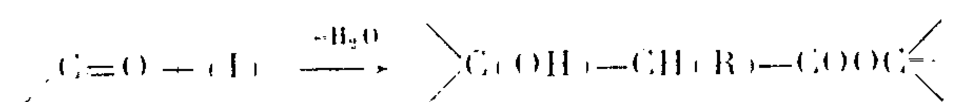
CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensations de l'acétate de tertiobutyle avec des cétones cycliques. Synthèse d'esters β-hydroxylés et de leurs dérivés.* Note (*) de Mme **Yvette Maroni-Barnaud**, MM. **Pierre Maroni** et **Marcel Perry**, présentée par M. Marcel Delépine.

La fixation de l'énolate chloromagnésien de l'acétate de tertiobutyle sur le groupe carbonyle de la cyclopentanone, cyclohexanone, triméthyl-3.3.5 cyclohexanone et isophorone, permet d'obtenir avec d'excellents rendements les esters β-hydroxylés correspondants. Ces derniers sont transformés, soit en acides hydroxylés ou éthyléniques, soit en esters éthyléniques.

L'un de nous [1] a proposé une méthode de préparation des esters d'alcool tertiaire β-hydroxylés consistant à condenser un dérivé halogénomagnésien de la forme

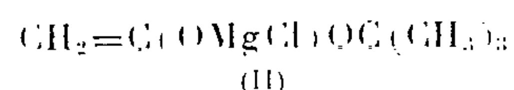


sur un aldéhyde ou une cétone :



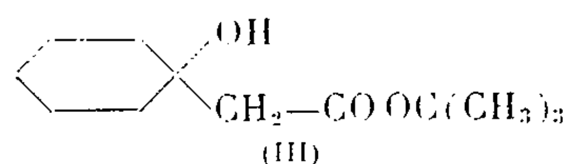
le dérivé (I) étant lui-même obtenu par action d'un halogénure d'alcoylmagnésium α-ramifié, comme le chlorure d'isopropylmagnésium, sur l'ester correspondant.

Ce procédé avait alors été appliqué à la condensation de l'énolate chloromagnésien de l'acétate de tertiobutyle :

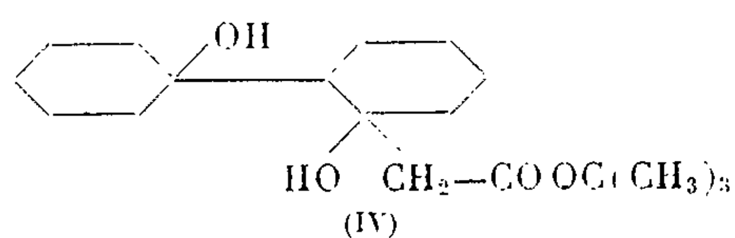


sur une série d'aldéhydes et de cétones aliphatiques ou aromatiques.

En série cyclanique, la réaction n'avait été examinée qu'avec la cyclohexanone [2]. Elle fournissait, à côté de l'hydroxyester attendu, l'*hydroxy*-1 *cyclohexylacétate de tertiobutyle* :



un ester β-δ-dihydroxylé : l'(*hydroxy*-1′ *cyclohexyl*-2 *hydroxy*-1) *cyclohexylacétate de tertiobutyle* :



Ayant remarqué que les proportions relatives d'hydroxyester (III) et de diolester (IV) dépendaient beaucoup des conditions opératoires, nous avons repris systématiquement l'étude de cette condensation en l'étendant à d'autres cétones cycliques : la cyclopentanone, la triméthyl-3.3.5 cyclohexanone et l'isophorone.

1. *Préparation des β-hydroxyesters.* — Nous avons constaté qu'il est possible d'éviter totalement la formation de diolester grâce aux précautions suivantes :

— utilisation d'un magnésium très pur (99,99 %, qualité « aviation »);

— dilution convenable du chlorure d'isopropylmagnésium dans l'éther (environ 2,25 moles/l) pour la préparation de l'énolate (II);

— introduction d'un demi-équivalent de cétone en solution éthérée (1,5 mole/l) dans l'énolate précédent;

— chauffage au bain-marie pendant 1 h 30 mn après la fin de l'introduction, puis extraction immédiate.

Dans ces conditions, le rendement en hydroxyester (III) atteint 65 % pour la cyclohexanone, et 65 à 75 % pour les autres cétones. Avec l'isophorone, en particulier, on n'observe aucun phénomène d'addition en 1-4, mais une déshydratation partielle au cours de la distillation ne permet pas d'isoler un composé hydroxylé aussi pur que dans les autres cas.

2. *Préparation des dérivés : acides hydroxylés ou éthyléniques, esters éthyléniques.* — L'hydrolyse de la fonction ester par ébullition en présence d'acide chlorhydrique concentré dans le dioxanne [1] fournit, avec d'excellents rendements, les acides β-hydroxylés correspondant aux trois cyclanones. Ces composés avaient déjà été préparés par d'autres méthodes et les points de fusion observés sont en accord avec les données de la littérature. L'hydroxyester de l'isophorone (VII) conduit directement à l'acide diéthylénique conjugué (VIII).

Une déshydratation de la fonction alcool laissant intact le groupement ester a été effectuée au moyen du chlorure de thionyle dans la pyridine [1]. Nous avons ainsi préparé les esters éthyléniques de tertiobutyle, sauf avec le composé (VII) qui n'a donné que des résines. Ces esters (IX), (X) et (XI) sont des mélanges des isomères α- et β-éthyléniques, comme le montrent les spectres ultraviolets et infrarouges.

Nous rapportons simplement ici les constantes des divers composés qui, à notre connaissance, n'avaient pas encore été décrits. Les techniques de préparation et de caractérisation seront développées dans un autre Mémoire.

HYDROXYESTERS. — *Hydroxy-1 cyclopentylacétate de tertiobutyle*, $C_{11}H_{20}O_3$ (V) : Liquide, $É_{0,7}$ 67-67°,5; d_4^{25} 0,987; n_D^{25} 1,4452; Rdt 65 %.

(*Hydroxy-1 triméthyl-3.3.5*)*-cyclohexylacétate de tertiobutyle*, $C_{15}H_{28}O_3$ (VI) : Liquide, $É_1$ 93-94°; d_4^{25} 0,942; n_D^{25} 1,4475; Rdt 75 %.

(*Hydroxy-1 triméthyl-3.5.5*)*-cyclohexène-2 ylacétate de tertiobutyle*, $C_{15}H_{26}O_3$ (VII) : Liquide, $É_1$ 102°; d_4^{25} 0,955; n_D^{25} 1,4640; Rdt 75%. *Le spectre*

ultraviolet : $\lambda_{max} = 275$ mμ, ε = 3 640, indique la présence d'environ 15 % d'ester diéthylénique conjugué.

ACIDE DIÉTHYLÉNIQUE. — *Acide triméthyl*-3.5.5 *cyclohexène*-2 *ylidène acétique*, $C_{11}H_{16}O_2$ (VIII) : Aiguilles blanches, F 152° (alcool + éther de pétrole); Rdt 70 %. *Spectre ultraviolet :* $\lambda_{max} = 273$ mμ, ε = 21 600.

ESTERS ÉTHYLÉNIQUES. — *Cyclopentylidène acétate de tertiobutyle et cyclopentène*-1 *ylacétate de tertiobutyle*, $C_{11}H_{18}O_2$ (IX) : Liquide, $É_2$ 68-70°; d_4^{25} 0,951; n_D^{25} 1,4562; Rdt 58 %. *Spectre ultraviolet :* $\lambda_{max} = 224$ mμ, ε = 7 700.

Cyclohexylidène acétate de tertiobutyle et cyclohexène-1 *ylacétate de tertiobutyle*, $C_{12}H_{20}O_2$ (X) : Liquide, $É_5$ 110-112°; d_4^{25} 0,949; n_D^{25} 1,4639; Rdt 56 %. *Spectre ultraviolet* : $\lambda_{max} = 220,5$ mμ, ε = 9 200.

Triméthyl-3.3.5 *cyclohexylidène acétate de tertiobutyle et triméthyl*-3.3.5 (*ou triméthyl*-3.5.5) *cyclohexène*-1 *ylacétate de tertiobutyle*, $C_{15}H_{26}O_2$ (XI) : Liquide, $É_2$ 92-94°; d_4^{25} 0,906; n_D^{25} 1,4532; Rdt 58 %. *Spectre ultraviolet :* $\lambda_{max} = 222$ mμ, ε = 5 800.

En résumé, la condensation de l'énolate chloromagnésien de l'acétate de tertiobutyle sur des cétones cycliques permet d'obtenir facilement les β-hydroxyesters correspondants qu'il est possible de transformer, soit en acides hydroxylés ou éthyléniques, soit en esters éthyléniques, par des techniques appropriées.

Nous montrerons ultérieurement comment nous avons pu, avec les mêmes cétones, orienter ces condensations vers la formation d'ester β-δ-dihydroxylé accompagné ou non d'ester éthylénique.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) Y. MARONI-BARNAUD, *Ann. Chim.*, [13], 4, 1959, p. 249.
(2) Y. MARONI-BARNAUD, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 583.

(*Faculté des Sciences, Chimie organique,
38, rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Décomposition pyrogénée du chloroforme en l'absence d'oxygène et à 500°.* Note de M. **Georges Le Moan**, présentée par M. René Fabre.

La décomposition pyrogénée du chloroforme en l'absence d'oxygène et à 500° produit essentiellement de l'acide chlorhydrique, du tétrachloréthylène, du pentachloréthane de l'hexachloréthane du CCl_4 et de l'hexachlorobenzène. La formation de radicaux libres permet d'expliquer la formation de ces quatre derniers corps.

La décomposition pyrogénée du chloroforme a déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux. Les expériences de Besson [1], Löb [3], Semeluk et Berstein [4], Fujimo [2], réalisées dans des conditions techniques différentes, ont conduit parfois à des résultats divergents. Aussi, profitant des progrès techniques considérables réalisés ces dernières années, avons-nous entrepris d'étudier à nouveau cette question.

Nous avons dans ce but fait circuler des vapeurs de chloroforme (ou de produits isolés au cours de la pyrolyse de ce corps) dans un tube où nous avions préalablement fait un vide de l'ordre de 10^{-1} à 10^{-2} mm de mercure, et traversant un four électrique tubulaire maintenu à une température constante pendant une durée déterminée à l'aide d'un régulateur de température électronique à transistor. L'adjonction à cet appareil d'une résistance complémentaire, nous a permis d'obtenir des températures allant de 0 à 800° avec une bonne précision (400° $\pm$ 10; 800° $\pm$ 15).

Suivant la quantité de solvant à traiter et les problèmes spéciaux rencontrés dans chaque expérience, nous avons réalisé plusieurs dispositifs en verre, permettant de faire circuler les vapeurs à travers le four.

Dans un premier appareil conçu pour des volumes peu importants de solvants (de l'ordre de 3 à 8 g), nous avons fait circuler les vapeurs en circuit fermé à l'aide d'une trompe à mercure. La prise d'essai de chloroforme était introduite dans une ampoule à longue pointe effilée s'engageant dans un robinet branché sur le circuit de l'appareil. Après avoir fait le vide, l'extrémité de l'ampoule était brisée par rotation du robinet. L'expérience était poursuivie jusqu'à évaporation complète de la prise d'essai.

Dans un deuxième appareil, conçu pour des volumes plus importants de solvant (30 à 50 g), nous avons fait distiller les vapeurs entre deux gros tubes placés symétriquement de chaque côté du four reliés par un tube le traversant et communiquant avec une trompe à mercure. Après avoir fait le vide, chaque tube était alternativement, l'un chauffé par de l'eau tiède, l'autre refroidi en le plongeant dans un mélange acétone-neige carbonique, jouant ainsi une fois sur deux le rôle de condenseur.

Suivant la nature des expériences réalisées, la canalisation de ces deux appareils comportait divers dispositifs contenant des réactifs destinés à

capter certains produits des réactions : du mercure, de la potasse ou de la magnésie, du sulfate de calcium déshydraté pour fixer respectivement le chlore, l'acide chlorhydrique, l'eau.

Après pyrolyse des échantillons examinés, les gaz étaient extraits par la trompe à mercure; les substances solides et liquides déposées aux différents endroits de l'appareil étaient également récupérées et examinées.

Les diverses expériences réalisées nous ont permis d'obtenir les résultats suivants :

1° La décomposition pyrogénée du chloroforme débute à 490-500°, ce qui se traduit immédiatement par une augmentation de pression décelable au manomètre à mercure et par le dépôt de produits solides à la sortie du four.

2° L'examen spectrographique infrarouge de la phase gazeuse sur des prélèvements effectués 2, 6 et 18 h après le début de l'expérience montre une diminution de la teneur en vapeur de chloroforme et l'apparition de quantités croissantes de tétrachloréthylène.

3° L'analyse de la phase gazeuse en fin d'expérience permet de constater qu'elle est constituée d'acide chlorhydrique (dosé par acidimétrie et argentimétrie) et de traces de solvants.

4° La phase liquide restante est complexe. L'examen spectrographique infrarouge, puis la chromatographie en phase gazeuse, nous ont permis d'y caractériser avec certitude la présence, à côté de chloroforme résiduel, de tétrachlorure de carbone, de tétrachloréthylène, de pentachloréthane, de petites quantités de trichloréthylène. La présence de dichloréthylène de tétrachloréthane et d'hexachlorobenzène n'a pu être decelée.

5° Les différents dépôts de corps solides récoltés séparément, puis purifiés par sublimation, sont identifiés par leur point de fusion et leur spectre infrarouge comme étant de l'hexachlorobenzène (F 227°) et de l'hexachloréthane (F 187°).

6° Il persiste dans le tube à l'intérieur du four, de petites quantités (9 à 12 mg pour des prises d'essais de chloroforme de 2,50 et 2,80 g) d'un dépôt cristallin noir à reflets violacés.

D'après les analyses élémentaires, la spectrographie infrarouge, le diagramme de diffraction des rayons X, il semble qu'il s'agisse de carbone tenant inclus des quantités variables et faibles d'hydrocarbures halogénés.

7° L'absorption de HCl par la potasse ou la magnésie n'entraîne pas de différences dans la nature des produits formés. En présence de KOH, cependant, il se forme à froid une quantité importante de CO évaluée par absorption chimique, eudiométrie et spectrographie infrarouge.

D'après Löb ([3]), la décomposition pyrogénée du chloroforme se produirait de la manière suivante : il y aurait tout d'abord formation de HCl et d'un groupement CCl_2 se polymérisant instantanément en perchloréthylène (C_2Cl_4). Ce dernier se décomposerait ensuite en Cl_2 et $CCl \equiv CCl$

se polymérisant aussitôt en hexachlorobenzène. Le chlore réagissant sur C_2Cl_4 donnerait C_2Cl_6.

A l'encontre de cette hypothèse, nous avons constaté les faits suivants :

1° Le chlore libre attaque instantanément le mercure; or nous n'avons jamais constaté d'attaque importante de celui se trouvant dans la trompe de notre appareil.

2° Le tétrachloréthylène dans nos expériences ne s'est toujours décomposé qu'à partir de 700°. Des pyrolyses effectuées en présence, d'une part des produits de décomposition solides d'une première réaction, d'autre part des produits de décomposition solides et gazeux provenant de la pyrolyse préalable de chloroforme, n'ont pas abaissé cette température seuil de décomposition.

3° Le tétrachloréthylène se décompose surtout en hexachlorobenzène et hexachloréthane avec libération d'une quantité importante de chlore attaquant instantanément le mercure.

Plus récemment Semeluk et Berstein (4) ont émis l'hypothèse qu'il se produirait au cours de la décomposition thermique du $CHCl_3$ des radicaux libres, en particulier Cl., CCl_3., CCl_2H., qui seraient susceptibles de fournir toute une gamme de composés chimiques suivant le substrat sur lequel ils réagissent. Les expériences que nous avons réalisées cadrent avec cette hypothèse.

En conclusion, la décomposition pyrogénée du chloroforme en l'absence d'oxygène et à 500°, produit essentiellement de l'acide chlorhydrique, du tétrachloréthylène, de l'hexachlorobenzène, du pentachloréthane, de l'hexachloréthane et du tétrachlorure de carbone. La formation de ces quatre derniers corps n'est pas due à la pyrolyse du tétrachloréthylène, mais peut s'expliquer par la libération de radicaux libres : Cl., CCl_3., CCl_2H. pouvant réagir de différentes manières.

(1) A. BESSON, *Comptes rendus*, 116, 1893, p. 102.
(2) A. FUJIMO, *J. Chem. Soc. Jap.* (*Pure Chem. Sect.*), 81, 1960, p. 1176.
(3) W. LOB, *Z. Elektrochemie*, 7, 1901, p. 903.
(4) G. P. SEMELUK et R. B. BERNSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3793.

(*Laboratoire des gaz du C. N. R. S.*,
Laboratoire de Toxicologie de la Faculté de Pharmacie de Paris.)

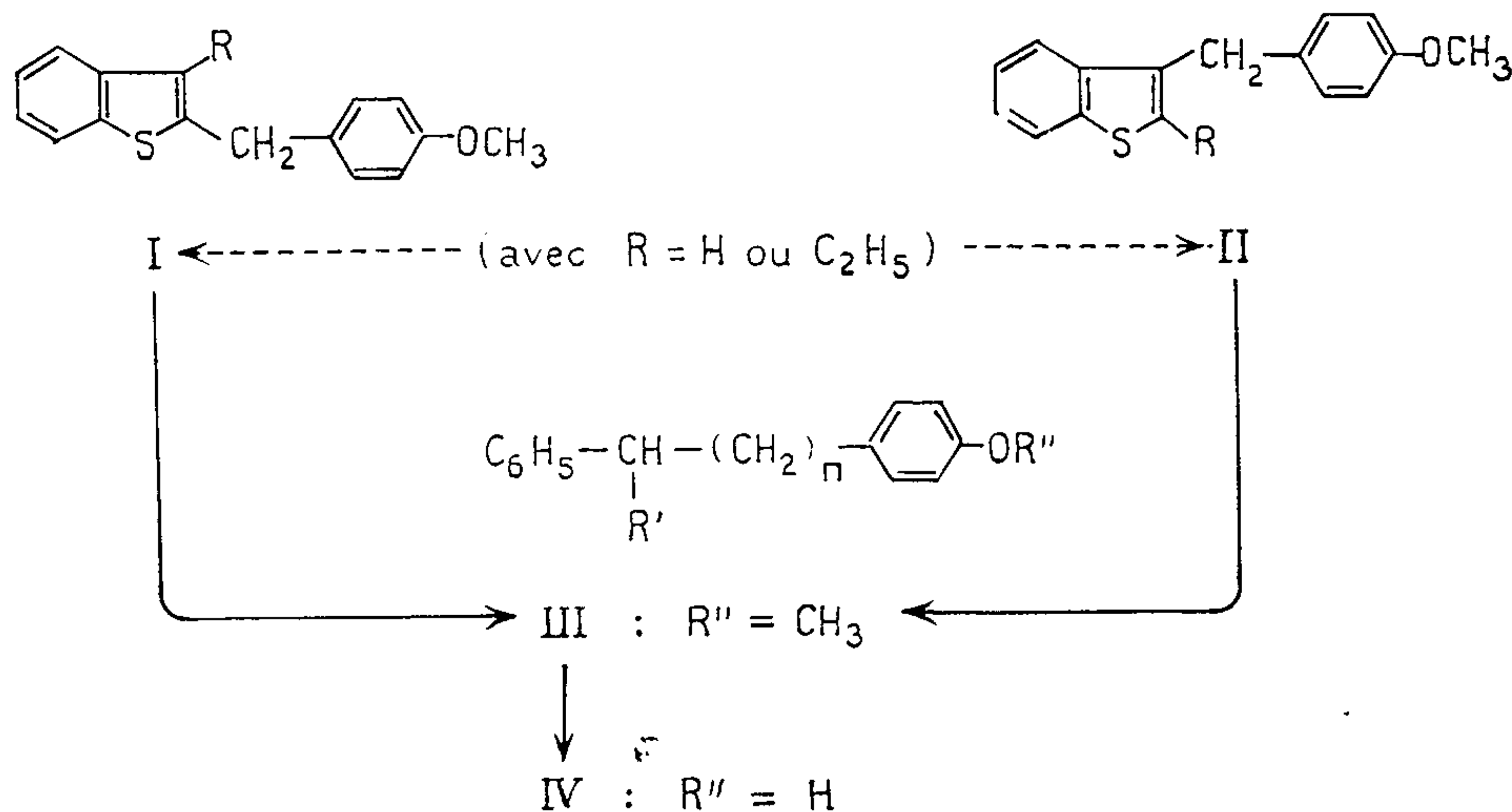
CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur le thianaphtène* (¹). *Sur l'accès aux diphényl alcanes hydroxylés, aux benzofurannes 7-substitués et aux benzosubérannes par hydrogénation désulfurante de dérivés du thianaphtène.* Note (*) de MM. **René Royer, Pierre Demersemax** et **Jean-Pierre Lechartier**, présentée par M. Henri Moureu.

Le nickel Raney W 4 transforme les dérivés anisoylés du thianaphtène en méthoxydiphénylalcanes, déméthylables par le chlorhydrate de pyridine, les diméthyl-2.3 thiéno-[2'.3'-g]benzofurannes, substitués ou non sur l'hétérocycle soufré, en diméthyl-2.3 coumarannes 7-substitués qui sont déshydrogénés par le soufre et l'éthyl-2 butano-3.4 thianaphtène en propyl-3 benzo-1.2 cycloheptène-1.

L'hydrogénation désulfurante par le nickel Raney des dérivés organosoufrés a été appliquée maintes fois en série thianaphténique mais seulement pour la détermination des structures. Nous avons utilisé ce procédé comme voie d'accès originale à trois groupes de composés difficiles à obtenir selon d'autres méthodes.

A. *Diphénylalcanes monohydroxylés* (IV; tableau A). — Par action du chlorure d'anisoyle, en présence de chlorure stannique, sur le thianaphtène et sur les éthyl-2 ou éthyl-3 thianaphtènes, on forme des dérivés monoanisoylés sur l'hétérocycle qui sont réduits en dérivés anisylés correspondants [(I) ou (II)]. Le nickel Raney W 4 transforme ces composés, avec des rendements de 82 à 89 %, en diphénylalcanes méthoxylés (III) qui sont déméthylés en (IV) par le chlorhydrate de pyridine.

Tableau A

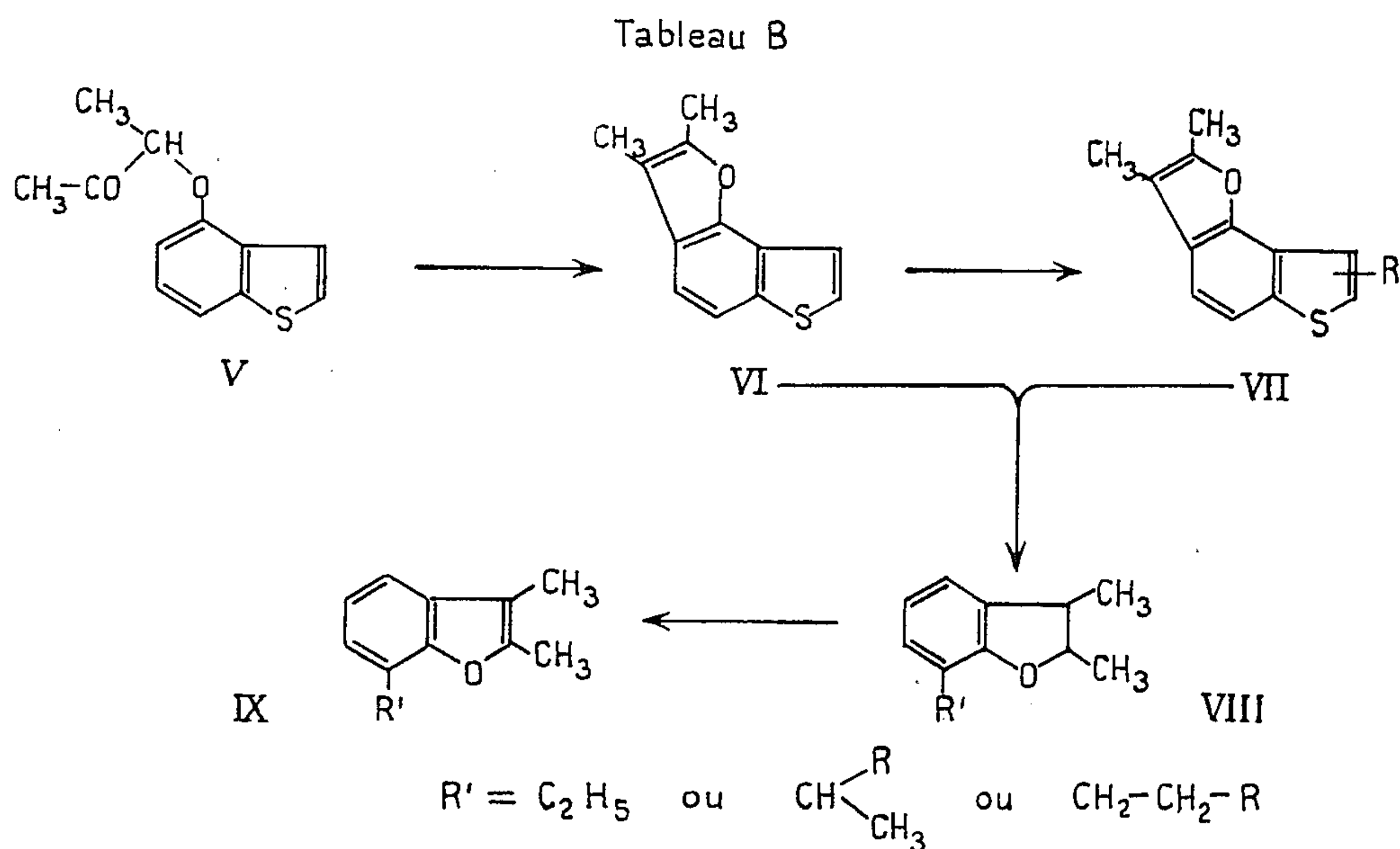


Nous avons ainsi préparé, par exemple, les phénols suivants : (hydroxy-4' phényl)-1 phényl-3 propane (IV avec R' = H et $n = 2$; É$_{13}$ 200°; n_{19} 1,5708); (hydroxy-4' phényl)-1 phényl-2 propane (R' = CH_3 et $n = 1$; É$_{14}$ 193°; F 63°); (hydroxy-4' phényl)-1 phényl-3 pentane (R' = C_2H_5 et $n = 2$;

$É_{14}$ 203°; $n_{21,5}$ 1,5537); (hydroxy-4′ phényl)-1 phényl-2 pentane ($R' = C_3H_7n$ et $n = 1$; $É_{15}$ 201-202°; F 81°,5).

B. *Diméthyl*-2.3 *benzofurannes* 7-*substitués* (IX; tableau B). — La condensation de la chloro-3 butanone-2 sur l'hydroxy-4 thianaphtène [2] engendre la thianaphtényloxy-3 butanone-2 (V; $É_{14}$ 182°; F 72°; Rdt 84 %) qui est cyclodéshydratée par le chlorure de zinc en diméthyl-2.3 thiéno-[2′, 3′-*g*] benzofuranne (VI; F 69°; Rdt 82 %). Le noyau thiophénique de (VI) peut être substitué, soit en 2, soit en 3 selon les méthodes applicables au thianaphtène lui-même [1], pour donner des dérivés du type (VII). L'ouverture désulfurante du cycle thiophénique des composés (VI) ou (VII) provoque une hydrogénation simultanée du cycle furannique. Les diméthyl-2.3 coumarannes 7-substitués (VIII) ainsi obtenus sont déshydrogénés, au moyen du soufre, en benzofurannes du type (IX), tels que le diméthyl-2.3 éthyl-7 benzofuranne ($R' = C_2H_5$; $É_{18}$ 125°; n_{27} 1,5423), le diméthyl-2.3 *n*-butyl-7 benzofuranne ($R' = C_4H_9$-*n*; $É_{9,5}$ 137°; $n_{20,5}$ 1,5280) et le diméthyl-2.3 sec. butyl-7 benzofuranne ($R' = CH(CH_3){-}C_2H_5$; $É_{11}$ 138°; $n_{18,5}$ 1,5361).

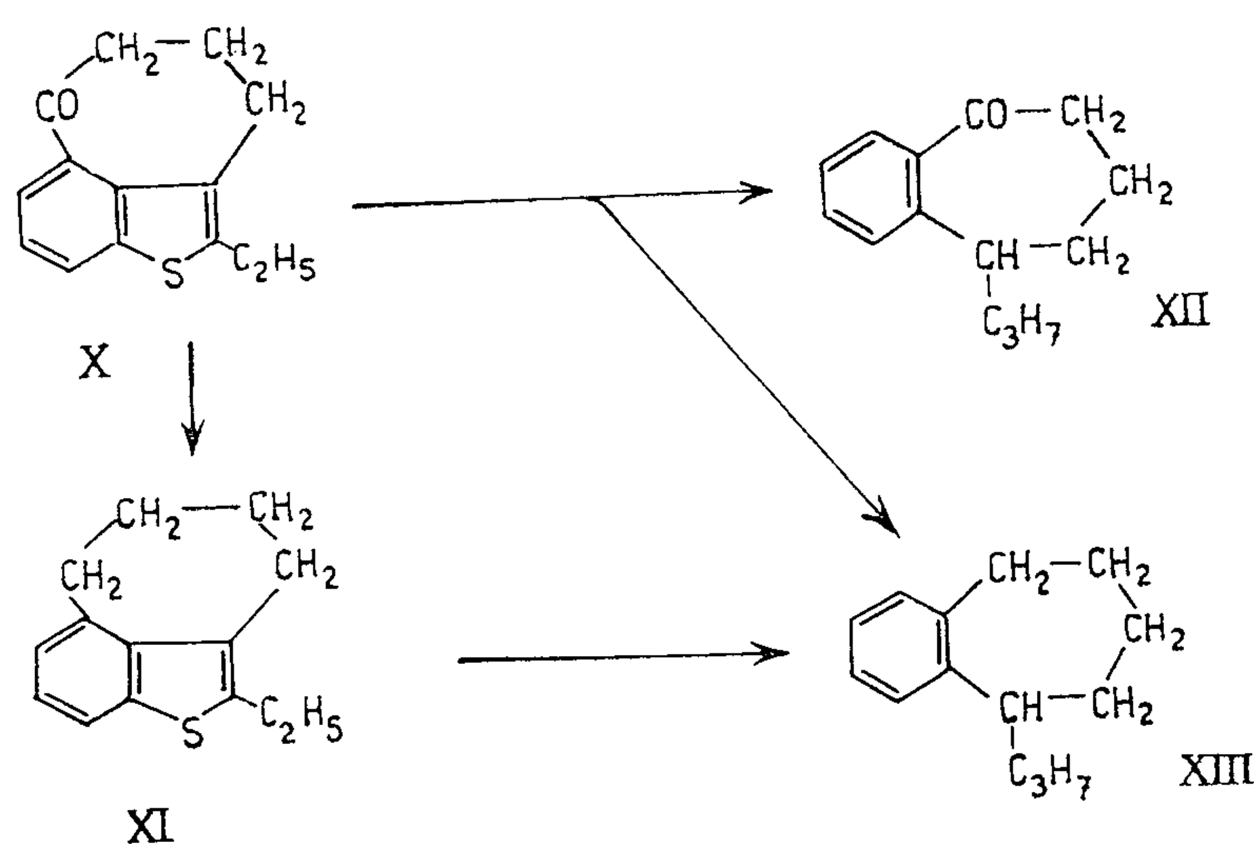
Tableau B



C. *Dérivés du benzosubéranne* (tableau C). — Avec l'anhydride succinique, l'éthyl-2 thianaphtène fournit l'acide β-(éthyl-2′ thianaphténoyl-3′) propionique (F 84°) qui est réduit en acide γ (éthyl-2′ thianaphtényl-3′) butyrique (F 86°). Cet acide est cyclodéshydraté, avec un rendement de 66 %, par l'acide polyphosphorique, en éthyl-2 (céto-4′ butano)-3.4 thianaphtène (X; $É_{0,15}$ 167°; F 64°; semicarbazone : F 215°) aisément réductible, selon la technique de Huang-Minlon, en éthyl-2 butano-3.4

thianaphtène (XI; $É_{0,1}$ 132°; $n_{20,5}$ 1,6170; picrate : F 97°). L'hydrogénation de (X) produit la *n*-propyl-7 benzo-1.2 cycloheptène-1 one-3 (XII; $É_{15}$ 170°; $n_{21,5}$ 1,5428; Rdt 48 %) et, simultanément, le propyl-3 benzo-1.2 cycloheptène-1 (XIII; $É_{19}$ 140°; n_{23} 1,5266; Rdt 35 %). On retrouve ce dernier composé en traitant (XI) avec le nickel Raney (Rdt 88 %).

Tableau C



Avec les halogénures d'alcoyle magnésium, la cétone (X) donne des carbinols instables à la chaleur. Les dérivés éthyléniques correspondants sont ouverts par le nickel Raney en benzosubérannes disubstitués, comme le propyl-3 benzyl-7 benzo-1.2 cycloheptène-1 ($É_{13}$ 214°; n_{22} 1,5627).

L'exploitation qui a été faite de ces trois voies de synthèse sera décrite en détails dans des publications à venir, correspondant à chacune d'entre elles.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) Notre publication in *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1534 doit être considérée comme la première partie de cette série.

(2) L. F. FIESER et R. G. KENNELLY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1611.

(*Laboratoire de Chimie organique de l'Institut du Radium, Fondation Curie*, 26, *rue d'Ulm, Paris*, 5e.)

MINÉRALOGIE. — *La technique des coupes minces appliquée à l'étude de l'halloysite au microscope électronique.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Vernet** et **Alain Gautier** [1], présentée par M. Jean Wyart.

Description d'une technique d'inclusion et de coupes fines pour l'observation au microscope électronique, applicable à l'étude de l'argile. Exposé des premiers résultats obtenus dans l'étude submicroscopique des tubes d'halloysite.

En 1950, Bates, Hildebrand et Swineford [2] postulent la cristallisation en tubes de l'halloysite. Ils arrivent à cette conclusion grâce à l'examen au microscope électronique de sédimentations directes de poudres en suspension. En 1955, Bates et Comer [3] confirment cette structure en utilisant des répliques au carbone de surfaces d'éclats.

Une série de travaux de Mme A. Oberlin et de ses collaborateurs [4], [5], ont très nettement mis en évidence que cet enroulement en tubes n'est pas un caractère spécifique de l'halloysite, mais qu'il peut être obtenu avec des feuillets de kaolinite altérée par l'alternance de périodes de déshydratation et d'hydratation. C Tchoubar [5] a réalisé cette altération de la kaolinite en laboratoire. D'autres auteurs ont également observé cette structure particulière dans des kaolins.

En lisant le premier travail de Bates [2] et les travaux de nombreux autres auteurs, on s'aperçoit très vite que ces chercheurs ont eu beaucoup de difficultés à trouver sur leurs micrographies électroniques des sections transversales de tubes d'halloysite. Bates [2] lors de son exposé sur la structure tubulaire de ce minéral, a dû se contenter de 26 sections transversales satisfaisantes, sur lesquelles il a pu mesurer l'épaisseur de la paroi des tubes, alors qu'il mesure la largeur de ces mêmes tubes sur quelques 1120 cristaux. Par la suite, il a obtenu de meilleurs résultats avec la méthode des empreintes [3].

Les expériences de ces chercheurs et les nôtres montrent qu'il est rare d'obtenir des sections transversales avec la méthode usuelle de sédimentation sur membrane de collodion. Il faut donc trouver un moyen qui permette de les observer soit dans un plan perpendiculaire au plan de sédimentation soit en empêchant toute orientation préférentielle.

EXPLICATION DES FIGURES.

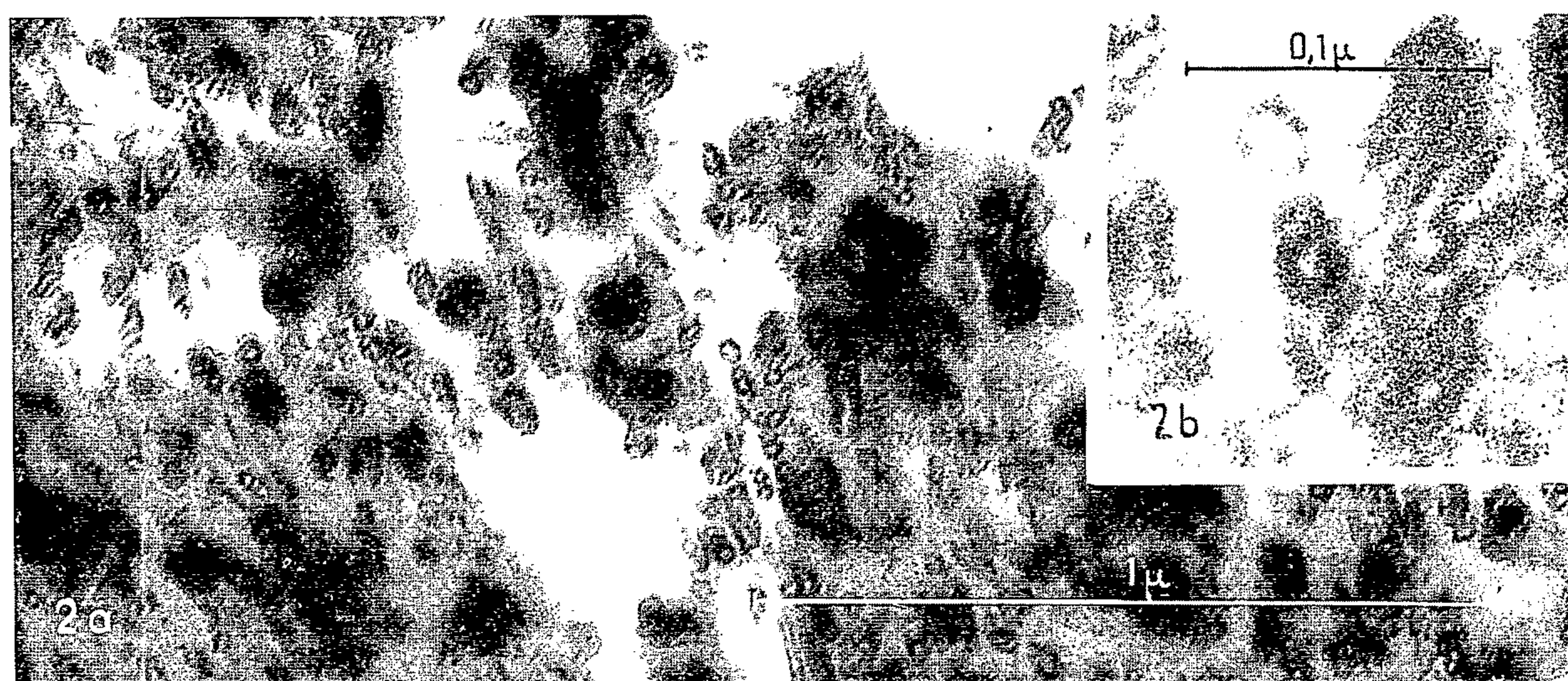
Fig. 1 à 3. — Halloysite bleue du mont Vuache (Haute-Savoie) avec l'allophane comme minéral secondaire.

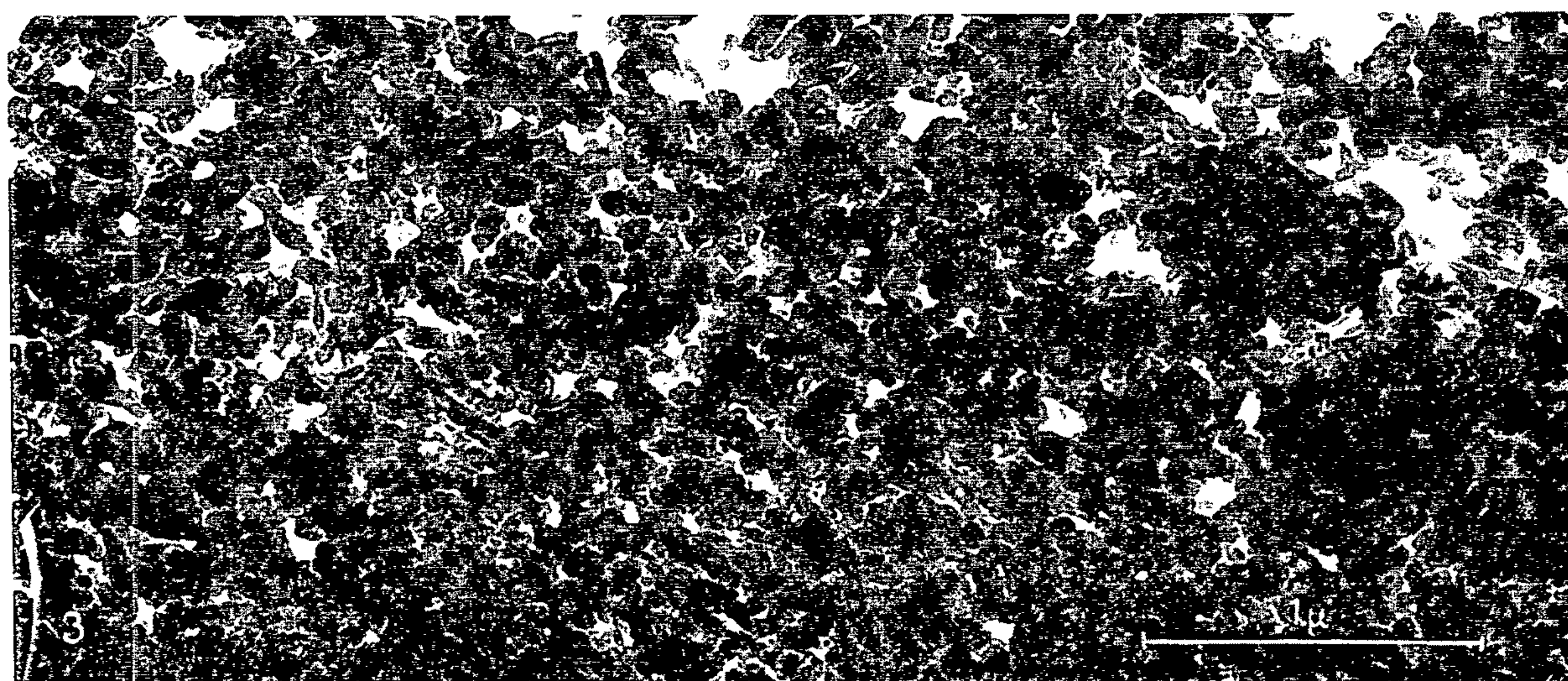
Fig. 1. — Sédimentation directe sur film plastique (G × 75 000).

Fig. 2. — Coupe à l'ultramicrotome d'une inclusion de poudre dispersée (G : 2 *a* × 75 000; 2 *b* × 300 000).

Fig. 3. — Coupe à l'ultramicrotome d'un éclat brut (G × 34 000).


1
1µ


0,1µ
2b
1µ
2a


3
1µ

Une des solutions possibles à ce problème peut être fournie par les techniques d'inclusion et d'ultramicrotomie couramment utilisées en biologie. L'inclusion d'une dispersion non sédimentée de matériel argileux dans un plastique monomère, sa polymérisation par les méthodes usuelles et la coupe des préparations ainsi obtenues ne posent pas de problèmes complexes. Par contre, la sédimentation en milieu monomère liquide exige une trop longue durée, vu la grande viscosité du polyester choisi. Il faut cependant noter qu'Eckhardt [6] a utilisé cette technique pour l'étude de minéraux argileux du groupe muscovite-illite, sédimentés dans des métacrylates monomères; il a ainsi pu obtenir avec régularité des coupes minces orientées perpendiculairement au plan *ab*, ouvrant ainsi une nouvelle voie à l'étude par diffraction électronique. Les échantillons non sédimentés d'halloysite que nous avons préparés nous ont fourni un nombre de sections transversales des tubes tel que la sédimentation nous semble superflue pour l'étude de notre matériel (*fig.* 2 *a*).

Le minéral étudié est une halloysite bleue du mont Vuache (Haute-Savoie) recélant en impureté de l'allophane [7]. Les échantillons sont conservés et broyés dans l'eau au mortier d'agate. Cette suspension est mélangée à une solution d'agar-agar à 35°, puis refroidie et découpée en petits blocs qui sont déshydratés aux acétones croissantes puis inclus au Vestopal W selon la technique de Ryter et Kellenberger [8]. Ces inclusions sont alors coupées à une épaisseur d'environ 400 Å à l'aide d'un ultramicrotome Servall équipé de couteaux de verre, montées sur des membranes de formvar, puis observées au microscope électronique R. C. A.-E. M. U. 3 C, à 50 kV, avec diaphragme d'objectif de 50 μ.

Il est clair que l'étude de ce matériel à l'aide de la technique des coupes minces ne peut être assurée ni avec la même résolution, ni avec un contraste aussi élevé que lorsqu'on utilise la technique usuelle de sédimentation sur membrane plastique. Par contre, elle montre les particules élémentaires dans toutes les directions et permet d'étudier leur structure interne, ce qui nous paraît justifier son emploi.

Nous avons également procédé à la déshydratation, à l'inclusion et à la coupe mince d'un éclat de la même roche sans broyage préalable. L'obtention de coupes suffisamment minces est difficile, d'autre part, on note un étirement, un déplacement et une transformation de la structure des cristaux dus à la coupe : si les résultats sont encore à l'heure actuelle peu convaincants, étant donné la petitesse des cristaux et l'épaisseur relativement importante des coupes (*fig.* 3), l'étude d'un tel matériel est cependant possible par cette technique, et pourrait être très fructueuse dans d'autres cas plus favorables.

L'étude des documents ainsi amassés fera l'objet d'une publication ultérieure : il est cependant facile, d'après les figures 2 *a* et 2 *b* de reconnaître dans les coupes d'halloysite broyée la structure tubulaire de la

majorité des constituants, les amas en rosaces correspondant vraisemblablement à l'allophane. La roche brute donne une image plus complexe dont l'interprétation est difficile.

Il faut souligner que toute déshydratation, par l'acétone ou par un autre solvant organique ou par n'importe quelle technique, provoque une altération de l'ultrastructure de l'halloysite, qui se manifeste surtout par un éclatement des tubes. La polymérisation des polyesters, par contre, ne produit que peu d'altérations par opposition à la polymérisation des métacrylates, ainsi que de nombreux auteurs l'ont signalé dans un grand nombre de cas.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) Avec la collaboration technique de M. Claude Verdan.

(2) T. F. BATES, F. A. HILDEBRAND et A. SWINEFORD, *Amer. Min.*, 35, 1950, p. 463-484.

(3) T. F. BATES et J. J. COMER, *Clays and Clay Minerals 6th*, Pergamon Press, 1959, p. 237-248.

(4) A. OBERLIN et C. TCHOUBAR, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1624.

(5) C. TCHOUBAR, *Thèse*, Fac. Sc. Univ. de Paris, 1960.

(6) F. J. ECKHARDT, *Z. Kristallogr.*, 116, 1961, p. 36-47.

(7) J.-P. VERNET, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2377.

(8) A. RYTER et E. KELLENBERGER, *J. Ultrastructure Res.*, 2, 1958, p. 200-214.

(*Fonds National Suisse pour la Recherche Scientifique et Laboratoire de Minéralogie et Centre de Microscopie électronique de l'Université de Lausanne, Suisse.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Structure de la cellulose IV.* Note de Mlle **Thérèse Petitpas** et M. **Jacques Mering**, transmise par M. Jean Wyart.

Les chaînes de la cellulose IV sont du même modèle que les chaînes de la cellulose I. Leur arrangement latéral dépend du mode de formation.

On désigne sous le nom de cellulose IV la modification de « haute température » (à des températures de 100 à 250°) de la cellulose. La présente étude a été entreprise dans le but de décrire la configuration d'une chaîne cellulosique unique, ainsi que l'arrangement entre les chaînes dans cette variété de fibres. Nous avons soumis à l'analyse aux rayons X deux échantillons qui nous ont été donnés par le Docteur R. H. Marchessault. Le premier échantillon est une rayonne filée directement à température élevée sous forme de cellulose IV. Son diagramme de diffraction montre l'absence totale de la cellulose II (mercerisée). Le deuxième échantillon a été préparé en phase *hétérogène* à partir de ramie I (naturelle) en passant par la phase intermédiaire cellulose III qu'on chauffe à 250° dans la glycérine. Les rayons X indiquent également l'homogénéité de cet échantillon. Nous appellerons les deux échantillons respectivement rayonne IV et ramie IV.

La méthode utilisée a déjà été décrite ([1]), ([2]). Elle consiste à déterminer au moyen d'une photométrie continue des diagrammes de rayons X la fonction de distribution des distances interatomiques, qui pour une fibre sont de révolution autour de l'axe de fibre. Toutefois l'exploitation de l'ensemble du diagramme présentant des difficultés matérielles, nous nous sommes limités à l'analyse de la tranche équatoriale de la fonction d'interférence : nous désignons ainsi l'intensité intégrée entre deux plans parallèles au plan équatorial et situés aux niveaux $-B/2$ et $+B/2$ de l'espace réciproque ($B = 1/b$ avec $b = 10{,}3$ Å, période le long de l'axe de fibre). La transformée de Fourier $g_0(r_0)$ de la tranche équatoriale est la distribution des projections horizontales r_0 des distances interatomiques dont les projections verticales sont inférieures à la période b. Ces distances horizontales r_0 sont aussi bien intramoléculaires ou intermoléculaires suivant qu'on considère des distances interatomiques petites ou grandes. La fonction $g_0(r_0)$ renseigne donc à la fois sur la structure de la chaîne et sur la distribution des chaînes entre elles.

Structure de la chaîne. — La figure 1 représente la fonction $g_0(r_0)$ expérimentale pour les deux formes de cellulose IV et pour la ramie I ([2]) pour comparaison. Si on limite r_0 à 6 Å, longueur maximale des projections horizontales des distances interatomiques à l'intérieur d'une chaîne, les positions des principaux pics sont les mêmes pour les trois celluloses et

sont en accord avec les positions des pics correspondant au modèle classique de Meyer et Misch ([3]) (pics marqués sur la figure par des traits gras). Ainsi la chaîne de la cellulose IV est conforme à celle de la cellulose I, contrairement à celle de la cellulose II dont la configuration est différente.

On remarque aussi que les pics intramoléculaires de la rayonne IV sont sensiblement plus aigus que ceux de la ramie I ou de la ramie IV. Ainsi on observe directement sur $g_0(r_0)$ de la rayonne IV la totalité de

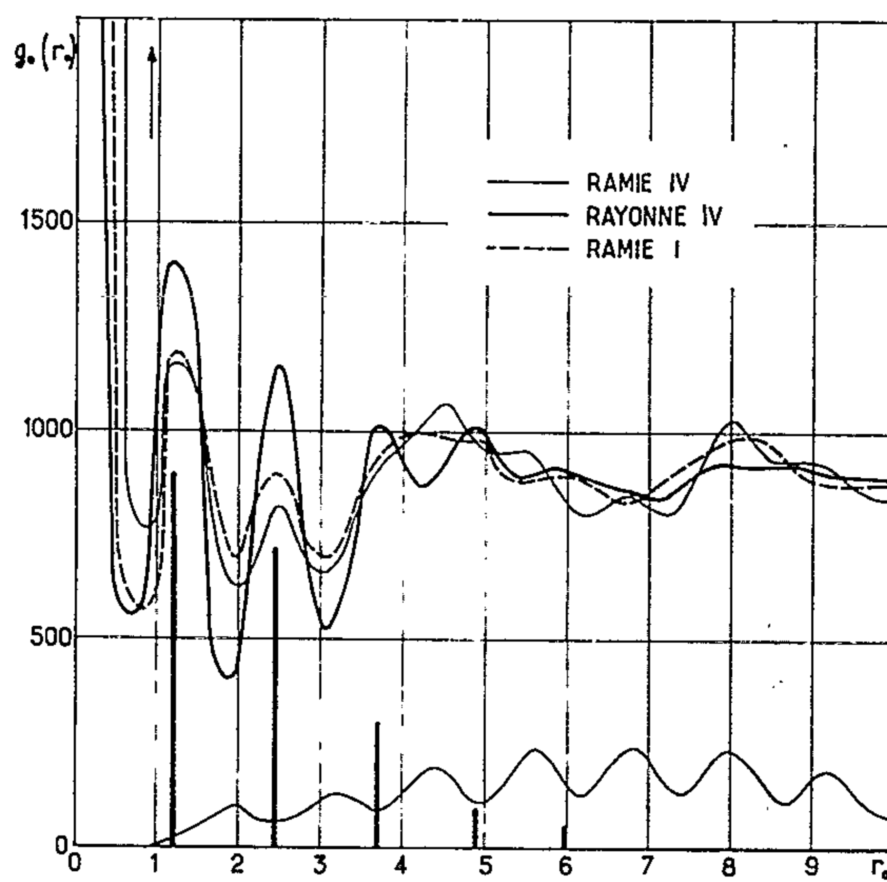


Fig. 1.

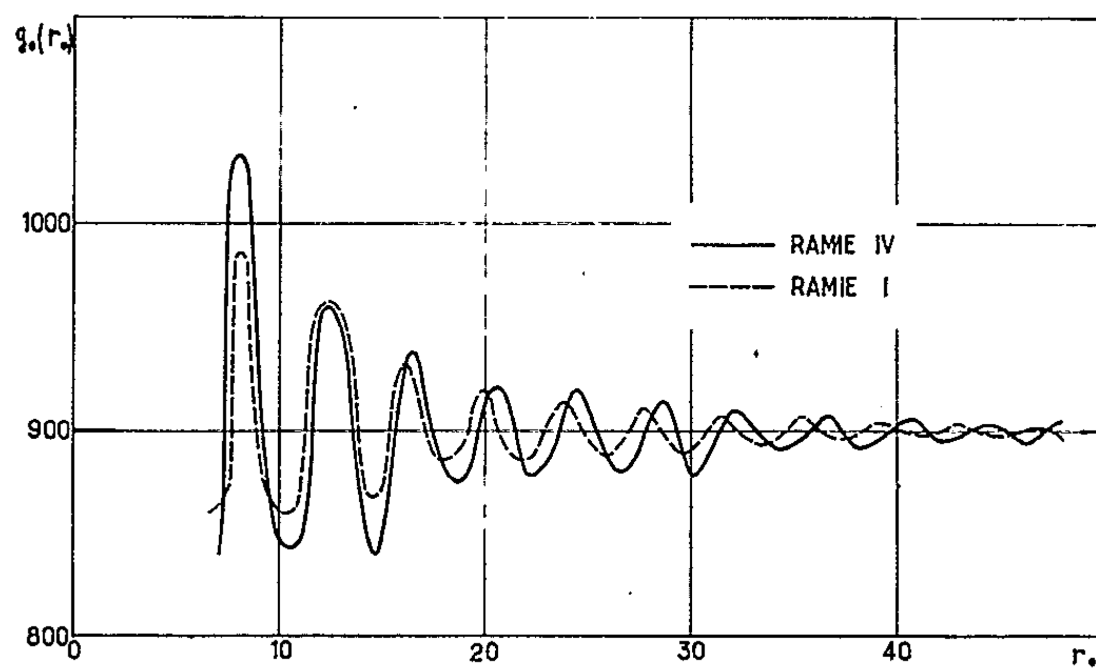


Fig. 2.

ces pics intramoléculaires alors que sur les courbes relatives à la ramie I et à la ramie IV seuls les trois premiers pics sont visibles. Cela tient à la fois à la forme plus diffuse des pics des ramies mais aussi au fait qu'ils sont *brouillés* à partir de $r_0 = 3{,}5$ Å par la contribution des distances intermoléculaires. Dans la rayonne IV la contribution de ces distances est plus étalée au point qu'à partir de $r_0 = 10$ Å la courbe ne présente plus de fluctuations. La rayonne IV est donc un exemple de cellulose très

mal cristallisée. Ainsi, paradoxalement, c'est dans cet échantillon mal cristallisé que la structure d'une chaîne élémentaire apparaît avec plus de netteté. La forme diffuse des pics intramoléculaires des deux ramies est l'indice d'une distorsion des chaînes moléculaires (2). La forme plus aiguë des pics intramoléculaires de la rayonne IV montre que les chaînes unitaires de cette fibre sont plus proches du modèle idéalisé de Meyer et Misch. Cette plus grande perfection des chaînes est sans doute en relation avec de plus faibles interactions latérales dans la forme la moins bien cristallisée.

Arrangement latéral des chaînes. — La ramie IV, contrairement à la rayonne IV, présente un ordre latéral à faible distance supérieur à celui de la ramie I. La courbe tracée au bas de la figure 1 représente la distribution (construite synthétiquement) des distances horizontales entre les atomes d'une chaîne et ceux de la chaîne immédiatement voisine dans la direction du plan moyen des anneaux de glucose (direction de la rangée [100] dans la maille de la ramie I et de la ramie IV). On voit que les pics relatifs à ces groupes de distances intermoléculaires n'apparaissent visiblement que sur la fonction $g_0(r_0)$ relative à la ramie IV. La coïncidence entre ces pics synthétiques et observés conduit à une période de translation a de 7,9 Å (au lieu de 8,35 Å dans la ramie I).

Tous les autres pics de $g_0(r_0)$, pour des distances r_0 supérieures à 8 Å, correspondent aux distances entre les feuillets formés par les chaînes associées latéralement dans la direction [100]. La figure 2 représente l'ensemble de ces pics pour la ramie I et la ramie IV. Les amplitudes des fluctuations varient comme les fréquences des paires de feuillets espacés de n fois l'espacement élémentaire (001). On voit que l'ordre à grande distance s'étend dans la ramie IV aussi loin que dans la ramie I. Ceci n'a rien d'étonnant étant donné que la transformation a été effectuée au sein même des fibres. Des positions des maximums à grande distance on peut déduire l'espacement (001) dans la ramie IV, il est de 4,05 Å (au lieu de 3,95 Å dans la ramie I).

(1) T. Petitpas, M. Oberlin et J. Mering, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 346.
(2) M. Oberlin, *Thèse*, Paris, 1960.
(3) *Helv. Chim. Acta.*, 20, 1937, p. 232.

(*Institut National de Recherche chimique appliquée,
12, quai Henri-IV, Paris, 4e.*)

GÉOLOGIE. — *Cycle sédimentaire et déformations des bassins.* Note de M. **Alain Perrodon**, présentée par M. Pierre Pruvost.

La notion de cycle sédimentaire constitue incontestablement l'une des bases les plus importantes de la Géologie. Il est superflu de rappeler ici son rôle déterminant en stratigraphie, mais peut-être n'a-t-on pas toujours dégagé avec la même netteté ses relations avec les déformations structurales qui affectent un bassin de sédimentation au cours de sa genèse et de son histoire.

L'attention a été récemment attirée sur différents exemples « où la phase dite de régression d'un cycle sédimentaire s'accompagne, en réalité, d'une extension en surface de la nappe liquide où s'opère le dépôt » (1). Et les auteurs concluent leur analyse en proposant une relation entre l'étalement et la diminution de profondeur de la nappe liquide et les déformations du sol.

Cette relation peut sans doute être précisée en étudiant l'évolution de la série sédimentaire à la lumière des déformations du cadre d'un bassin de sédimentation au cours de sa formation.

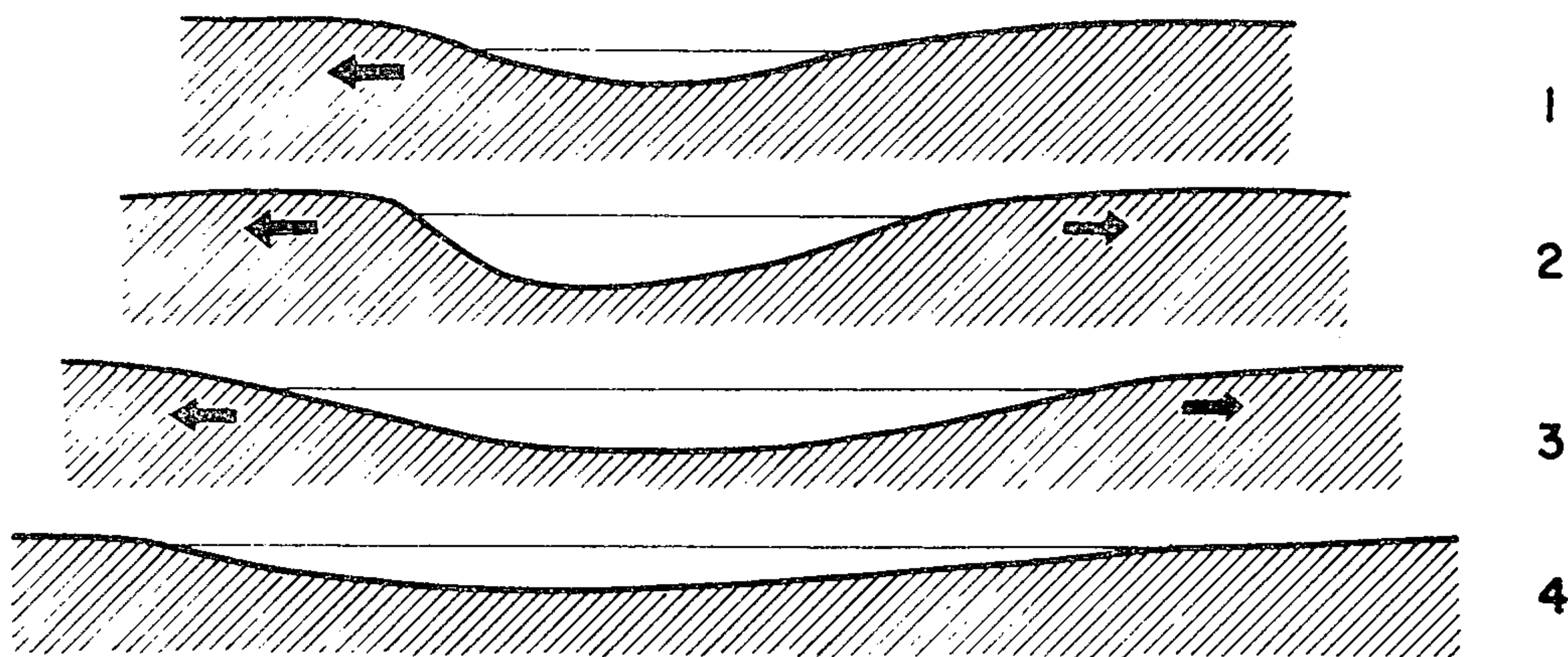
L'examen des coupes d'un certain nombre de bassins montre souvent une évolution qu'on peut schématiser de la façon suivante. Un bassin prend fréquemment naissance par une subsidence active, mais étroitement localisée, jouant le long de flexures accusées; au cours de cette période de creusement initial, la subsidence est généralement plus importante que la sédimentation et le milieu s'approfondit rapidement. Dans ce cas évidemment, l'épaisseur des dépôts ne donne qu'une valeur par défaut de l'intensité de la subsidence.

Puis, le mouvement négatif du tréfonds s'étend progressivement aux zones voisines, en même temps que l'intensité du phénomène de subsidence commence généralement à se ralentir. Les flexures bordières du bassin migrent peu à peu vers l'extérieur, tandis que s'accroît leur rayon de courbure; en s'avançant, tout se passe comme si elles s'atténuaient et s'effaçaient insensiblement. Arrivé à une certaine extension maximale, le cadre tectonique du bassin paraît se stabiliser et la subsidence s'arrêter.

L'analyse attentive des faciès dans l'ensemble du bassin montre que les dépôts de ces périodes d'extension maximale sont généralement représentés par des faciès homogènes et peu profonds correspondant à un minimum sinon à une absence d'apports, d'autant plus que l'érosion ayant fait son œuvre sur les reliefs alimentant le bassin, l'aplanissement de ces derniers, en facilitant la conquête des eaux, a tari ou reculé les sources d'alluvionnements; ainsi morphologie et tectonique agissent dans le même sens. Il se forme alors généralement des sédiments très fins dont les lits apparaissent entrecoupés de lacunes. Les calcaires purs et les évaporites

peuvent couvrir des surfaces importantes. Les biofaciès planctoniques et pélagiques prédominent.

C'est notamment le cas du Gothlandien supérieur et des séries terminales du Dévonien moyen dans les bassins sahariens, du Gothlandien et du Mississipien dans le bassin de l'Illinois, du Jurassique supérieur dans le bassin du Golfe Persique, du Miocène dans le bassin tertiaire du Nord de l'Iracq (2), du Miocène supérieur dans le bassin du Bas Chélif, en Algérie, par exemple. L'attention des géologues pétroliers a d'ailleurs été particulièrement attirée par ces périodes et sur ces bassins en raison de l'intérêt de ces dépôts de séries à la fois imperméables et transgressives qui constituent d'excellentes couvertures pour les hydrocarbures.



Différents stades de l'évolution schématique d'un bassin sédimentaire au cours d'une période d'extension.

Ce double phénomène de diminution de profondeur dans les aires centrales et de transgression sur les marges du bassin semble dans beaucoup de cas difficilement s'expliquer par un simple phénomène pénéplanation-comblement. La présence, assez fréquente au cours de ces périodes, de failles et de fractures de distensions, parfois matérialisées par des venues volcaniques, suggère une déformation active du cadre architectural du bassin se traduisant par un double mouvement de remontée du tréfonds de l'aire centrale et d'abaissement des zones marginales. Replacé dans l'évolution historique du bassin, ce phénomène « d'extravasement », si l'on peut dire, apparaît comme la suite logique du processus de migration des flexures bordières et d'accroissement de leur rayon de courbure; c'est en quelque sorte un mécanisme inverse de celui de la phase active de subsidence d'un bassin au cours de laquelle le mouvement d'enfoncement se traduit par une accentuation des flexures marginales.

Dans certains cas une phase de l'histoire du bassin et un cycle sédimentaire se terminent par un tel épisode « atectonique », sans repasser par

une période de diastrophisme actif se traduisant par une reprise des phénomènes de surrection et de subsidence généralement étroitement liés.

C'est notamment le cas, à la fin du cycle miocène, dans le bassin du Bas Chélif où les couches à tripolis et parfois la série des gypses viennent reposer en transgression sur les marges du bassin, tandis que sous l'effet de contraintes verticales, se mettent en place les venues d'andésite et les horsts de la région d'Oran (3).

Les bassins sahariens, au Gothlandien supérieur, au Dévonien moyen et au Trias, en particulier, semblent constituer d'autres illustrations du même phénomène. On notera d'ailleurs que l'histoire de chaque bassin est en relation étroite avec l'évolution de l'ensemble de l'écorce terrestre et de nombreux phénomènes diastrophiques présentent ainsi, comme on l'a noté depuis longtemps, une certaine concordance à l'échelle mondiale.

(1) P. PRUVOST, E. ROCH et T. SATO, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1742.

(2) *Habitat of Oil*, A symposium edited by L. G. Weeks and published by the Ass. of Petroleum Geologist, Tulsa, U.S.A., 1958.

(3) A. PERRODON, *Publ. Service Carte Géol. Algérie*, nouv. série, 12 Alger, 1957.

(*Bureau de recherches de pétrole, Département Exploration.*)

GÉOLOGIE. — *Découverte d'un nouveau gisement de plantes fossiles dans les cinérites et argiles à Diatomées de la Gratade, massif du Mont Dore (Puy-de-Dôme).* Note (*) de MM. **Pierre Grangeon** et **Aimé Rudel**, présentée par M. Gaston Delépine.

Les empreintes végétales que nous décrivons proviennent de gisements découverts dans la vallée qui s'étend entre les Roches Tuilières et Sanadoire au Sud, et le bourg de Rochefort-Montagne, au Nord.

Deux gîtes fossilifères ont été mis en évidence :

— celui de la Gratade, situé en contre-bas du village du même nom, dans le fond de la vallée;

— celui de Chocol, découvert par F. Galand ([1]).

La majorité des végétaux proviennent de la première station fossilifère, quelques empreintes appartiennent cependant au second gisement.

La coupe de La Gratade montre;

— à la base, le socle granitique;

— des cinérites, des argiles ligniteuses et des argiles diatomifères, riches en végétaux fossiles, sur quelques mètres d'épaisseur;

— à la hauteur de la route de Rochefort, au lac de Guéry, des tufs ponceux constitués d'une multitude de ponces fibreuses rhyolitiques et de quelques éléments du socle cristallin.

Ces formations qui s'étendent sur des kilomètres dans la plupart des vallées montdoriennes, longtemps désignées sous le terme d'alluvions ponceuses, représentent, en fait, de véritables *ignimbrites.* Il faut noter toutefois que le contact entre les argiles fossilifères et les ignimbrites n'a pu être observé.

Espèces observées :

Taxacées : *Torreya nucifera* Sieb. et Zucc.

Les Conifères ne sont représentés, à La Gratade, que par une seule empreinte, dont la partie antérieure manque.

C'est une feuille pétiolée qui mesure 15 mm de long sur 2,5-3 mm de large. Deux bandes stomatifères sont parfaitement visibles sur le spécimen fossile. Cette feuille rappelle celles de l'actuel *T. nucifera.*

Potamacées : *Potamogeton quinquenervis* N. Boul. — Une empreinte fragmentaire, de 2,5 cm de long sur 3 mm de large est comparable aux feuilles fossiles trouvées dans la cinérite du Lac Chambon ([2]).

Salicacées : *Salix* sp. — Deux échantillons mutilés, reproduisent tous les caractères du genre *Salix.*

Populus tremula L. — Nous avons recueilli une empreinte qui reproduit la moitié inférieure d'une feuille de Peuplier. La longueur du pétiole, la forme de la base, les dents arrondies, la nervation sont autant de caractères de l'actuel *P. tremula* L.

Populus alba L. — Deux autres feuilles par contre, se rattachent à *P. alba.*

Bétulacées : *Betula macrophylla* Heer. — Cette empreinte reproduit la moitié droite d'une feuille de 95 mm de long, sur 3 cm de large qui, par tous ses caractères, se rattache aux feuilles de *B. macrophylla.*

Alnus glutinosa Gaertn. — Plusieurs échantillons d'empreintes foliaires nous ont permis d'identifier l'Aulne glutineux parmi les plantes fossiles de La Gratade. L'une d'entre elles, en particulier, s'identifie parfaitement avec les feuilles de l'espèce vivante.

Alnus insignis N. Boul. — Deux empreintes foliaires fragmentaires, de grande taille, sont à rapprocher de l'espèce fossile de Varennes-lac Chambon ([2]).

Corylacées : *Carpinus orientalis* Miller. — 1° *Fruits* : Deux involucres de Charme se rattachent, avec une très grande probabilité, à *C. orientalis.*

2° *Feuilles* : Le genre *Carpinus* est encore représenté par une série de feuilles qu'il serait difficile, sans les fruits, d'attribuer à une espèce plutôt qu'à une autre, tellement les organes foliaires se ressemblent à l'intérieur du genre.

Carpinus paucinervia Andreanszky. — Outre les feuilles du groupe *C. orientalis*, nous possédons une autre feuille qui, par ses dimensions, sa forme, sa nervation, rappelle l'empreinte du Sarmatien de Hongrie ([3]).

Corylus avellana L. — Un fragment de feuille montre une nervation et une denticulation semblables à celles de *C. avellana.*

Fagacées : *Fagus silvatica* L. — Les empreintes de *Fagus* forment une série de feuilles qu'aucun caractère essentiel ne permet de séparer de celles du Hêtre silvatique.

Fagus pliocenica Sap. — D'autres feuilles moins nombreuses que les précédentes, sont, en général, plus allongées, possèdent 11-13 paires de nervures secondaires, elles se distinguent ainsi nettement de celles de *F. silvatica*, dont le nombre de nervures secondaires ne dépassent qu'exceptionnellement 9 paires.

Castanea vesca Gaertn. — Deux empreintes fragmentaires s'apparentent, par tous leurs caractères conservés, au Châtaignier.

Quercus hispanica Rer. — Plusieurs empreintes foliaires, rappellent par leur forme, leurs lobes, leur nervation, les feuilles de *Q. sessiliflora* et de *Q. pedunculata.*

Quercus sp. — Deux empreintes fragmentaires représentent des feuilles ayant un contour divisé par des sinus très concaves, limitant des dents spinuleuses. Les nervures secondaires se recourbent pour aboutir à une dent spinuleuse de 2 mm de long sur 1 mm de large. Ces caractères classent cette empreinte dans le groupe du *Q. drymeja* Ung.

Ulmacées : *Zelkova ungeri* Kovats. — Plusieurs empreintes foliaires possèdent tous les caractères de cette Ulmacée. Certains spécimens se rattachent à l'espèce vivante du proche Orient : *Z. crenata* Spach., d'autres

à l'une de celles d'extrême Orient, notamment à *Z. acuminata* Planchet.

Ulmus sp. — D'autres échantillons, très mutilés, ont une base dissymétrique, une denticulation et une nervation comparables à celles du genre *Ulmus*.

JUGLANDACÉES : *Juglans regia* L. — Une empreinte foliaire s'apparente par sa forme, sa nervation, aux folioles de notre Noyer.

Carya sp. ? — D'autres empreintes, très incomplètes, rappellent cependanst les folioles de *Carya*.

ACÉRACÉES : *Acer laetum* C. A. Mey. — Une empreinte représente une feuille pentalobée, à contour entier, munie d'un long pétiole, elle s'apparente aux feuilles d'*A. lætum*.

Acer sp. — D'autres empreintes foliaires et des *samares*, trop incomplètes pour recevoir une spécification, n'en attestent pas moins la présence du genre *Acer*.

TILIACÉES : *Tilia* sp. — Une feuille de forme suborbiculaire, à base cordiforme, à contour denté se rapproche de l'actuel *T. cordata* Mill.

CONCLUSIONS. — Le lot des plantes fossiles que nous venons d'énumérer et de décrire brièvement, se compose de 23 formes auxquelles nous avons pu donner au moins une attribution générique.

Parmi les plantes qu'on ne retrouve plus dans la végétation actuelle de La Gratade, il faut citer : *Torreya nucifera*, *Carpinus orientalis*, *Fagus pliocenica*, *Quercus* sp., *Zelkova ungeri*, *Carya*, *Acer lætum*, auxquelles il faut ajouter *Juglans regia* et *Castanea*; ces deux espèces, spontanées en Europe méridionale et dans les régions tempérées de Chine et du Japon, ont vu leurs limites naturelles déplacées par la culture. Nous avons donc un total de 9 espèces sur 23, ce qui représente 39 % environ de la flore fossile.

Ce pourcentage, légèrement supérieur à celui qu'on rencontre dans les flores villafranchiennes typiques, indique que nous avons affaire à une flore légèrement plus ancienne que ces dernières. Plus récente que les flores pliocènes du Cantal, elle se situe probablement fin du Pliocène — début du Villafranchien.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) P. GALAND, *Revue d'Auvergne*, 75, n° 403, 1961.

(2) N. BOULAY, *Flore pliocène du Mont Dore*, 1892.

(3) G. ANDREANSZKY, *Die Flora der Sarmatischen Stufe in Ungarn*, 1959.

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Sur la variation séculaire du champ géomagnétique.* Note (*) de M. **Gérard Toulouse**, présentée par M. Jean Coulomb.

Une analyse harmonique du champ magnétique moyen à partir des données prises aux mêmes points en 1835 et 1945 montre que l'axe du dipôle géomagnétique n'a pas varié de façon appréciable. La décroissance du moment est en bon accord avec les données archéomagnétiques.

La première analyse harmonique du champ moyen terrestre a été effectuée par Gauss en 1835 (1) : La Terre était supposée sphérique et le champ était défini par ses valeurs en 84 points choisis aux points d'intersection d'un réseau régulier de 12 méridiens et de 7 parallèles (*fig.* 1), le développement du potentiel a été poussé jusqu'au terme du quatrième ordre (24 termes).

Depuis cette date, une douzaine d'analyses harmoniques ont été réalisées utilisant de plus en plus de points et incluant de plus en plus de données relatives aux régions de haute latitude. Ces calculs indiquent des variations appréciables de l'axe et du moment du dipôle [Mauersberger (2)] et des formules ont même été proposées pour les décrire; récemment encore Jones et Melotte (3) écrivaient :

$$H_0 = 0,3187 - 0,0170\,(T - 1900),$$
$$\theta_0 = 11^\circ,4 - 0^\circ,4\ \ (T - 1900),$$
$$\Phi_0 = 67^\circ,8 + 4^\circ,5\ \ (T - 1900);$$

où T est compté en siècles.

Thellier a montré que les analyses postérieures à la première année polaire internationale, au nombre de 10, celles de 1885, de 1922, de 1945, conduisent à des pôles dispersés dans une surface de 3° en longitude et 40′ en latitude (4). Ce qui le conduit à penser que la dérive de l'axe géomagnétique est insignifiante à l'échelle du siècle. Si les pôles calculés antérieurement (1829, 1835 et 1845) s'écartent nettement des précédents, cela peut provenir de ce que les analyses ont porté sur une partie du globe excluant, faute de données, les régions de haute latitude et Thellier a proposé en 1957 de reprendre exactement la méthode de Gauss en utilisant des valeurs récentes du champ aux 84 points qu'il avait choisi (5).

Cette idée est à l'origine de notre travail. Le calcul a été conduit pour X et Y, composantes horizontales du champ terrestre. Partant d'un potentiel V développé en harmoniques sphériques et représentant la partie du champ qui provient de causes internes :

$$V = \sum_{n=1}^{4} \sum_{m=0}^{n} (g_n^m \cos m\Phi + h_n^m \sin m\Phi)\, P_n^m(\cos\theta)\, \frac{a^{n+2}}{r^{n+1}},$$

avec : θ, colatitude; Φ, longitude du lieu et a, rayon de la Terre.

X et Y à la surface du globe prennent la forme

$$X=\sum_{n=1}^{4}\sum_{m=0}^{n}(g_n^m\cos m\Phi+h_n^m\sin m\Phi)\,\frac{d}{d\theta}\,P_n^m(\cos\theta),$$

$$Y=\sum_{n=1}^{4}\sum_{m=0}^{n}(g_n^m\sin m\Phi-h_n^m\cos m\Phi)\,\frac{m}{\sin\theta}\,P_n^m(\cos\theta).$$

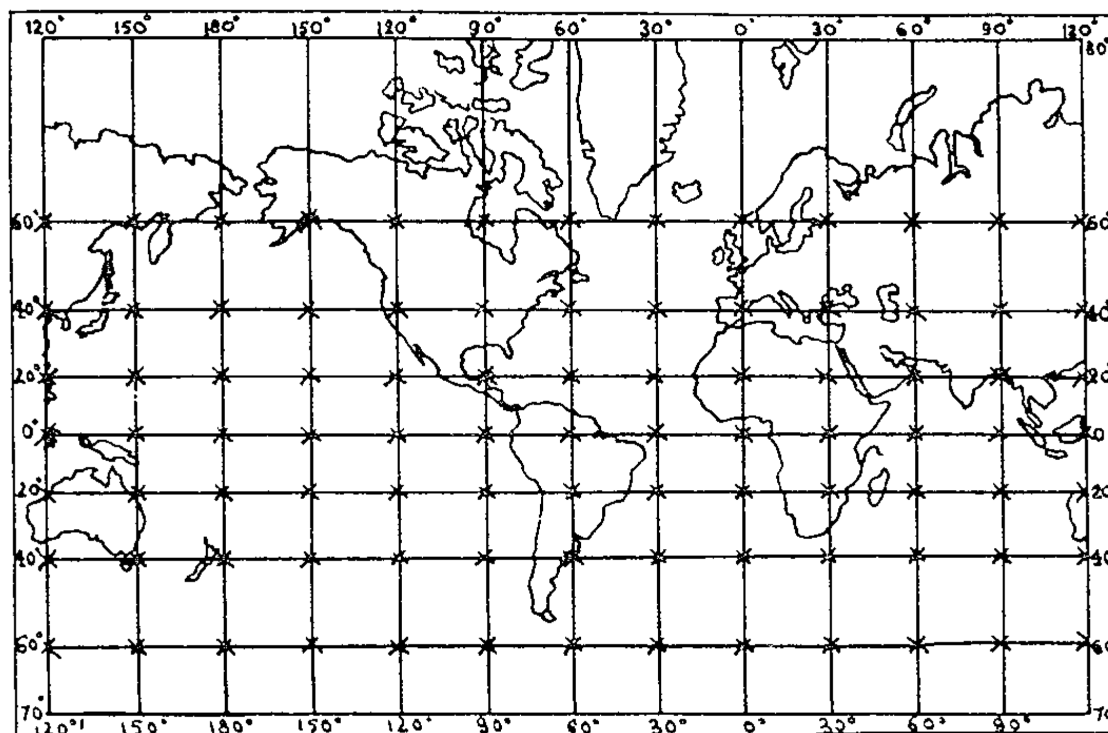


Fig. 1. — Répartition géographique des données de Gauss.

g_n^m et h_n^m ayant été déterminés, les caractéristiques du champ dipôle s'expriment de la façon suivante :

$$H_0=\frac{M}{R^3}=\sqrt{g_1^{0\,2}+g_1^{1\,2}+h_1^{1\,2}}$$

est le champ sur l'équateur géomagnétique;

$$\operatorname{tg}\Phi_0=\frac{h_1^1}{g_1^1},\qquad \cos\theta_0=\frac{g_1^0}{H_0},$$

où Φ_0 et θ_0 sont la longitude E et la colatitude de l'axe.

Le tableau ci-dessous donne les résultats de Gauss, ceux de Vestine (1945) et ceux que nous avons obtenus en appliquant le calcul de Gauss aux données de Vestine ([6]).

	H_0.	Φ_0.	θ_0.
Gauss (1835)	3 309,2	−63°,5	12°,1
Vestine (1945)	3 125,3	−70°,0	11°,4
Toulouse (1945)	3 127,6	−65°,5	12°,0

La dispersion des positions du pôle obtenues par les analyses récentes (trois pour l'année 1945) comparée à l'écart entre notre point et celui de Gauss nous autorise à conclure que la dérive de l'axe, si elle existe, est trop faible pour être accessible par cette méthode (*fig.* 2).

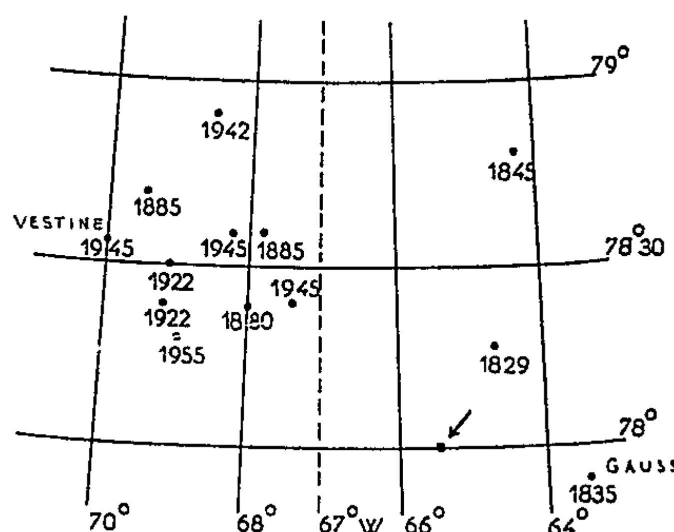
D'autre part, la décroissance du moment dipôle (défini par H_0) est confirmée. Il est intéressant de la comparer aux résultats archéomagnétiques actuellement disponibles. Thellier ([5]) donne l'intensité F_0 pour une inclinaison de 65° :

Époques.	1955.	1930.	1885.	1848.	1750.	1460.	300.	175.	0.	—146.
F_0.........	0,466	0,461	0,462	0,460	>0,43	0,57	0,73	0,74	0,69	0,78

Les quatre premiers nombres correspondent à des mesures directes, les six suivants à des mesures archéomagnétiques.

Si le champ terrestre était celui d'un doublet et si la variation séculaire se réduisait à une variation du moment du doublet, on aurait constamment la relation

$$F_0 = \frac{2M}{R^3\sqrt{1+3\cos^2 I}}$$



POSITION DU PÔLE NORD GÉOMAGNÉTIQUE (OU DE GAUSS) D'APRÈS LES PRINCIPALES ANALYSES

Fig. 2. — Notre point est indiqué par la flèche.

et le moment du globe aurait décru régulièrement depuis plus de vingt siècles.

Notre résultat, montrant une variation de 0,05 % par an entre 1835 et 1945, est une nette confirmation de cette interprétation.

Les calculs numériques ont été effectués grâce au concours du Service de Calcul numérique de l'Observatoire de Meudon.

(*) Séance du 26 mars 1962.

([1]) GAUSS, *Allgemeine Theorie des Erdmagnetismus*, 1839.

([2]) MAUERSBERGER, *Geophysikalisches Institut Potsdam*, n° 5, 1952.

([3]) JONES et MELOTTE, *M.N.R.A.S.*, 6, 1953, p. 7.

([4]) THELLIER, *La Terre*, N. R. F., Paris, 1959, p. 573-574.

([5]) THELLIER et Mme THELLIER, *Ann. Géophys.*, 15, 1959, p. 3.

([6]) VESTINE et al., *Carnegie Institution*, 1947, p. 578.

PÉDOLOGIE. — *Étude quantitative de deux phénols issus de l'hydrolyse d'acides humiques naturels.* Note (*) de M. **Fernand Jacquin**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Dans un précédent travail ([1]), nous avons constaté une identité presque complète des composés phénoliques résultant de l'hydrolyse acide d'humus naturels, quel que soit le type d'humus que nous ayons étudié. Il nous a paru intéressant de déterminer quantitativement les deux phénols les plus abondants dans les hydrolysats : soit l'acide *p*-hydroxybenzoïque et l'acide 3-métoxy-4 hydroxybenzoïque.

Dans ce but, nous avons mis au point, en collaboration avec Metche et N'Guyen, une méthode colorimétrique de dosage dont nous rendrons compte ailleurs.

Les acides humiques proviennent de sols aussi semblables que possible à ceux décrits par Duchaufour ([2]) comme caractéristiques d'un type d'humus. Nous partons des horizons suivants :

A_0 et B_1 d'un podzol pH 3,5 et A_1 d'un mull forestier pH 5,5;

A_1 d'une rendzine forestière pH 7,5 et A_1 d'un chernozem pH 6,6.

Pour l'extraction, nous utilisons comme dans nos travaux antérieurs une solution de NaOH N/10, malgré les critiques adressées aujourd'hui à cette méthode. Il importe en effet que nos résultats restent comparables entre eux et l'on sait d'autre part que l'extraction sodique ne modifie pas tellement la nature des produits obtenus : Wright ([3]); Jacquin ([4]). Après floculation par l'acide chlorhydrique, rapport acide extrait 1/10, les acides humiques sont recueillis par filtration et séchés à 105°. Ensuite on soumet des fractions aliquotes, soit 200 mg, à une hydrolyse par 10 ml d'acide chlorhydrique 6 N en tubes scellés et pendant 24 h. Les hydrolysats, après refroidissement subissent une extraction continue d'une durée de 6 h, par l'éther sulfurique.

On concentre les extraits éthérés en vue d'une étude chromatographique sur papier Arches 302, ordinaire ou tamponné à pH 7,4. Après essais de nombreux solvants, notre choix se limite à trois d'entre eux :

a. butanol secondaire-eau 4/1;

b. chloroforme (stabilisé par 2 % d'éthanol) méthanol-acide formique eau 200/20/3,2/16,8;

c. benzène-acide acétique glacial-eau 6/7/3.

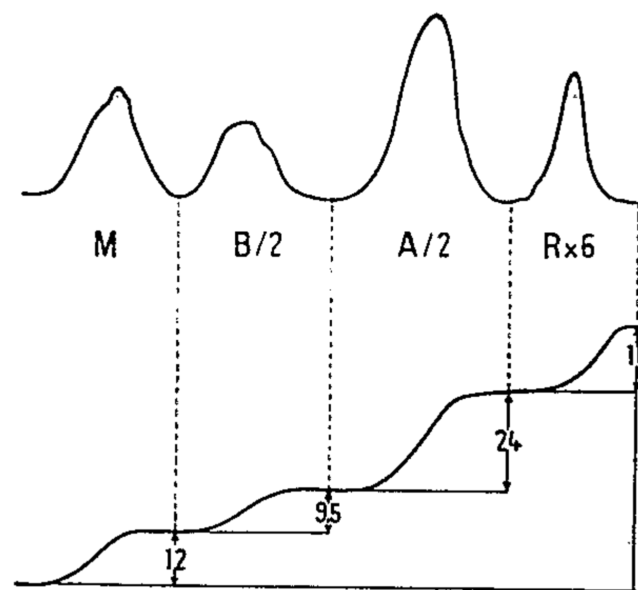
Les chromatogrammes sont ensuite révélés jusqu'à imprégnation complète par les réactifs suivants :

a. paranitraniline diazotée puis carbonate de sodium;

b. NaOH N/10 précédant une solution de ferricyanure de potassium et une solution de 4-aminoantipyrine [méthode Van Sumere ([5]) modifiée].

Une première observation des images chromatographiques obtenues à

partir d'une fraction éthérée correspondant à 10 mg d'acides humiques, nous montre de façon immédiate des divergences très nettes entre les types d'humus étudiés. Avec tous les échantillons, l'emplacement de la dépose se matérialise par une tache correspondant à des composés phénoliques complexes. Par contre, la quantité de phénols sujets à migration diffère suivant le type d'humus : alors que l'humus de chernozem n'en contient que des traces, les quatre autres hydrolysats en libèrent toute une série avec prédominance, très marquée, pour les acides vanillique et *p*-hydroxybenzoïque. Une gamme témoin appropriée pour chacun des deux composés nous permet d'obtenir des résultats quantitatifs. Les courbes ci-dessous, fournies par le photodensitomètre Zeiss, matérialisent les résultats enregistrés pour les taches d'acide vanillique avec des extraits éthérés de concentrations différentes.



M, correspondance avec 10 mg d'acides humiques d'un mull.
B/2, correspondance avec 5 mg d'acides humiques de l'horizon B_1 d'un podzol.
A/2, correspondance avec 5 mg d'acides humiques de l'horizon A_0 du même podzol.
R × 6, correspondance avec 60 mg d'acides humiques de l'horizon A_1 d'une rendzine forestière.

Nous n'avons pas représenté la fraction de courbe correspondant aux acides humiques de chernozem, ceux-ci contenant une quantité d'acide vanillique trop faible pour être enregistrée par l'appareil, même dans le cas d'une fraction équivalente à 100 mg d'acides humiques.

L'ensemble de nos résultats est exprimé dans le tableau suivant :

Horizons étudiés,	Acide vanillique.	Acide *p*-hydroxybenzoïque.	Somme.	Rapport acide vanillique sur acide *p*-hydroxybenzoïque.
A_0 podzol	1,2	0,55	1,75	2,18
B_1 podzol	0,45	0,425	0,875	1,05
Mull............	0,26	0,83	1,09	0,31
Rendzine.........	0,06	0,45	0,51	0,13
Chernozem.......	Traces	Traces	Traces	–

On note une relation inverse entre la teneur en acide vanillique et le degré de polymérisation des acides humiques étudiés, ce dernier croît en effet d'une façon régulière depuis le mox de podzol (précurseurs très

voisins de la lignine) à un mull forestier (acides humiques bruns) jusqu'au mull calcique de chernozem (acides humiques gris). Les acides humiques gris qui ne libèrent pas d'acide vanillique à l'hydrolyse sont, on le sait, plus fortement polymérisés que les bruns.

La somme des deux composés phénoliques diminue des acides bruns de podzol et mull forestier aux acides humiques gris polymérisés de rendzine et chernozem.

Il est encore difficile d'expliquer ces faits compte tenu des connaissances actuelles sur la biochimie de l'humus, on peut cependant avancer trois hypothèses :

1° Il est démontré que les acides vanillique et *p*-hydroxybenzoïque sont des produits de dégradation de la lignine. On peut admettre que le processus de polymérisation masque ces corps dans les acides humiques gris et ne permet pas leur libération par hydrolyse.

2° Il est possible que l'acide vanillique soit métabolisé par la microflore et disparaisse entièrement dans les milieux biologiquement très actifs tels que les chernozems. Le problème de la transformation de certains composés phénoliques simples par les champignons du sol a été longuement étudié par Henderson (6). Se basant sur ces travaux, Moreau et Augier (7) indiquent que la vanilline employée comme source de carbone se transforme en acide vanillique lequel disparaît par déméthoxylation. Ils signalent que ce processus est beaucoup plus rapide avec une population issue d'une rendzine forestière qu'avec celle provenant d'un humus brut.

3° Une fraction des acides humiques gris aurait une origine différente de celle des acides humiques bruns, elle ne dériverait pas de la lignine et dans ce cas la nature de la végétation jouerait un rôle prédominant.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) F. Jacquin, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1892.

(2) P. Duchaufour, *Précis de Pédologie*, Masson et Cie, Paris, 1960.

(3) J. R. Wright et M. Schnitzer, *Nature*, Grande-Bretagne, 184, 1959, p. 1462-1463.

(4) F. Jacquin, *Bull. E.N.S.A.N.*, 2, 1961, p. 106-113.

(5) C. F. Van Sumere, F. Parmentier et H. Teuchy, *J. Chromat.*, 6, n° 6, 1961, p. 484-485.

(6) M. E. K. Henderson, *J. gene. Microbiol.*, 16, 1957, p. 686-695.

(7) R. Moreau et J. Augier, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 555.

(*Université de Nancy, École Nationale Supérieure agronomique.*)

ALGOLOGIE. — *Sur la valeur du genre* Pseudolithothamnium *J. Pfender (Crétacé-Eocène) et son rapprochement avec le genre* Ethelia *Weber van Bosse (Algue Floridée Squamariacée, actuel)*. Note (*) de M[lle] **Michèle Massieux** et M. **Michel Denizot**, présentée par M. Roger Heim.

Le *Pseudolithothamnium album* du Crétacé-Éocène se révélant de structure parfaitement identique avec des *Ethelia* actuels, il est proposé de supprimer le nom générique créé pour le fossile. Les conditions de vie de cet organisme ne semblent pas avoir varié au cours des temps.

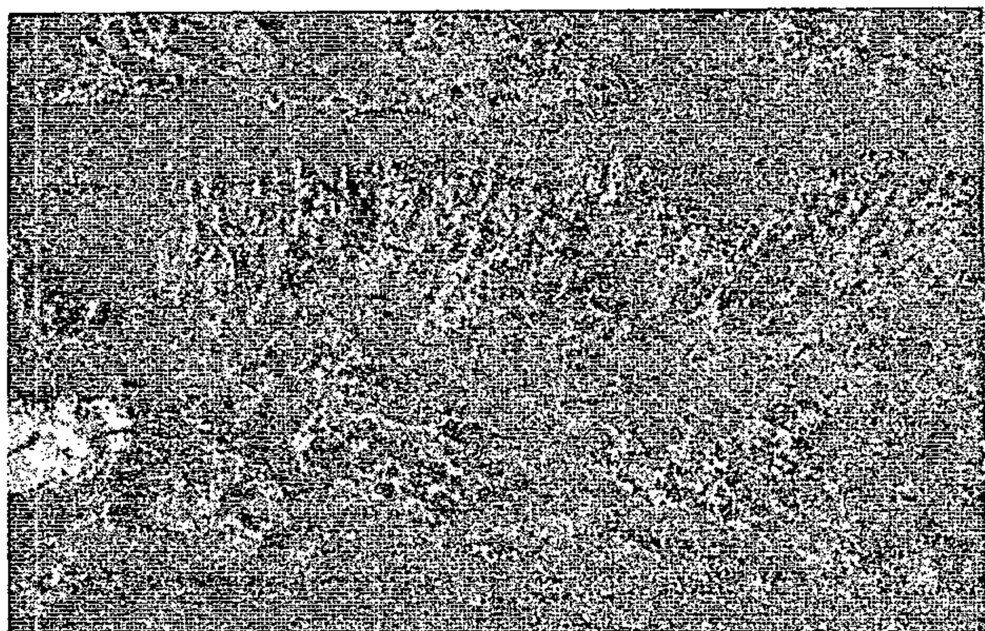
Dans un article de 1936, J. Pfender (1) a étudié un organisme fossile du Nummulitique alpin, qu'elle a cru devoir considérer comme genre et espèce nouveaux. Ayant eu l'occasion de retrouver ce genre dans des échantillons de Stutz-sur-Pillon, nous avons pu le comparer avec un genre actuel d'algues appartenant à la famille des Squamariacées, le genre *Ethelia*.

J. Pfender avait caractérisé cet organisme par l'aspect des cristaux calcaires et par de grands éléments arrondis qu'elle a considérés comme sporanges (*fig.* 1). Le nom spécifique *album* est dû à un aspect très clair, translucide en coupe mince, différent de celui des Mélobésiées qui s'observent dans les mêmes préparations. A l'intérieur de ces thalles clairs, des éléments cylindriques à bouts arrondis, atteignant 40 × 30 μ, opaques, présentent à leurs extrémités des sortes de prolongements qui les relient à des éléments semblables. Ces derniers sont mélangés à des cellules beaucoup plus petites, ce qui explique que J. Pfender ait pensé à des organes reproducteurs dans un tissu végétatif. Plus tard, Andrusov (2) a observé d'autres éléments plus gros, dont nous discuterons la nature ultérieurement.

Une étude anatomique de l'*Ethelia Fosliei* W. v. B. et de quelques formes très voisines, toutes actuelles, permet de retrouver tous les éléments rencontrés dans le fossile selon un schéma d'organisation qui s'accorde parfaitement avec les positions relatives de ces éléments en plaques minces (*fig.* 2). On rencontre, en coupe, dans ces formes actuelles, un mésothalle constitué d'une seule assise de grosses cellules, à rôle strictement végétatif, arrondies ou allongées, réunies l'une à l'autre par une synapse qui creuse dans le calcaire un canal en forme de double entonnoir. De ce mésothalle partent deux périthalles, supérieur et inférieur, formés de files di- ou tétrachotomiques de cellules, dont la forme et la taille se modifient en s'éloignant du mésothalle. Les dernières assises du périthalle supérieur constituent un cortex de cellules quadrangulaires petites et peu calcifiées. Les organes reproducteurs, rarement vus, se localisent sur la face supérieure du thalle. Cette disposition de tels organes, qui est caractéristique des Squamariacées, rend aléatoire leur fossilisation, d'autant plus qu'ils sont formés de cellules reproductrices caduques accompagnées de paraphyses fragiles.

Il est à noter que l'interprétation correcte des coupes est, même à partir des échantillons actuels, des plus difficiles. La première figure lisible est due à Weber van Bosse ([3]) et reste un modèle dans l'étude de cette anatomie. Mais l'algue est si contournée dans son état naturel qu'il est le plus souvent presque impossible d'avoir un fragment de coupe longitudinale de quelques cellules permettant une reconstitution anatomique correcte. D'ordinaire les botanistes, et indépendamment d'eux J. Pfender, parlent d'une anatomie en « jet d'eau » sans chercher plus avant.

Le calcaire des Squamariacées se présente, dans les cas connus, sous forme d'aragonite et non de calcite comme chez les Mélobésiées. Sans pouvoir encore préciser le détail des transformations qui ont modifié le calcaire lors de la fossilisation, nous pensons qu'une cristallisation de nature différente dans les plantes vivantes est à l'origine de l'aspect très différent des cristaux chez l'*Ethelia* et les Mélobésiées fossiles.



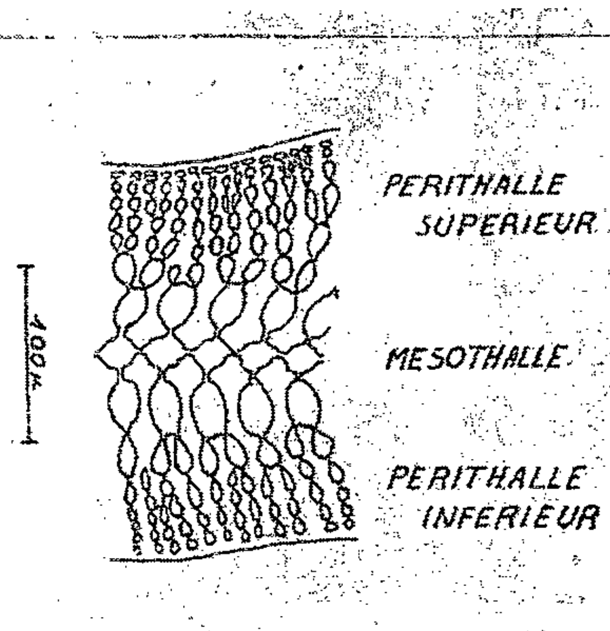


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Photographie d'une coupe de l'algue fossile de Stutz-sur-Pillon.
Fig. 2. — Schéma de l'organisation d'un *Ethelia* actuel, d'après un échantillon de l'océan Atlantique.
L'échelle donnée est valable pour les deux figures.

Quant aux taches vues par Andrusov au sein du thalle, nous pensons volontiers qu'il s'agit d'accidents de cristallisation ou de blessures du thalle, qui se voient chez les plantes vivantes. La possibilité d'éléments de reproduction est en tout cas exclue.

Les *Ethelia* du groupe *Fosliei* sont actuellement des plantes calcifiées, même très fortement, et que nos études en cours nous montrent fréquentes et abondantes dans certaines mers chaudes. Il semble que la fossilisation puisse conserver des détails de structure même très fins. Il apparaît de même normal qu'aux temps géologiques, ces algues aient pu exister dans des conditions similaires, concurremment avec des Mélobésiées qui, de nos jours, les accompagnent de façon constante.

Nous pensons donc devoir rayer de la nomenclature le genre *Pseudolithothamnium* de J. Pfender pour le ranger dans le genre *Ethelia* qui lui est antérieur. La discussion sur l'identité spécifique est, elle, beaucoup plus ardue, même chez les formes actuelles. Si les dimensions moyennes des cellules, l'épaisseur du thalle, etc., sont de bons critères pour un ensemble d'espèces à rapprocher de l'*Ethelia Fosliei*, il nous faut attendre une étude plus complète en cours, et nous proposons actuellement la combinaison suivante : *Ethelia alba* (J. Pfender, 1936) nov. comb. pour l'algue du Crétacé-Eocène.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) J. PFENDER, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (V), 6, 1936, p. 303-308, *pl.* 29.

(2) ANDRUSOV, *Mém. Soc. Roy. Bohême*, 1938, Mém. XI, p. 20, *pl.* V.

(3) WEBER VAN BOSSE, *Siboga-expeditie*, 2, 1921, p. 113.

(*Laboratoire de Micropaléontologie de la Faculté des Sciences de Paris* et *Laboratoire de Cryptogamie du Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *De l'existence chez certaines Salpiglossidées d'un tissu chalazien issu de l'albumen et d'aspect haustorial.* Note (*) de M. **Jean Meyer**, M[lles] **Monique Abgrall** et **Monique Hortin**, présentée par M. René Souèges.

Chez les Salpiglossidées *Browallia demissa*, *Salpiglossis sinuata*, *Schizanthus pinnatus*, il se différencie, au niveau de l'albumen chalazien, un tissu plus ou moins protubérant. L'absence de cuticule en face de ce tissu et sa cytologie (cytoplasme dense et riche en RNA, absence d'amidon) suggèrent une nature haustoriale. Mais l'absence de ségrégation précoce l'éloigne du type haustorial classique.

La présence d'haustoriums chalaziens issus de l'albumen est un fait extrêmement répandu chez les Tubiflores (Crété, 1951) (1). Jusqu'à ces dernières années cependant, aucune formation de ce genre n'avait été décrite chez les Solanacées. Nos études embryologiques sur cette famille et en particulier sur trois Salpiglossidées, devaient nous amener à reconsidérer la question.

1. *Browallia demissa* L. — Chez cette espèce, l'albumen est du type cellulaire. Dès le stade octant, il émet une protubérance vers la chalaze, c'est-à-dire vers l'endroit où le faisceau funiculaire s'étale dans le tégument. Les cellules de cette protubérance chalazienne se distinguent de celles du reste de l'albumen par un cytoplasme dense et l'absence presque totale d'amidon. Au stade dermatogène, cette protubérance (*fig.* 1 A) présente des cellules d'aspect méristématique à gros noyau central et nucléole hypertrophié (*fig.* 1 B). Au cours des divisions répétées de ces cellules, le volume cellulaire diminue et, corrélativement, le volume nucléaire et nucléolaire aussi. Mais les autres caractères cytologiques se conservent. Nous avons pu vérifier à ce stade une grande richesse en RNA.

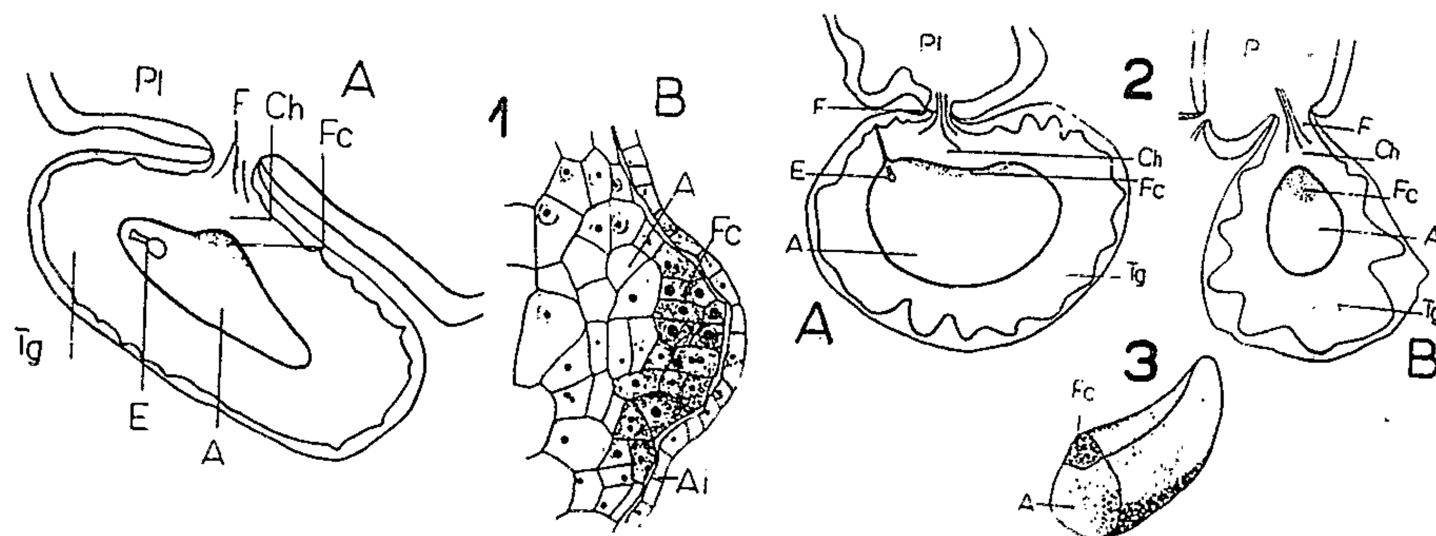
Dès le stade des ébauches cotylédonaires, la protubérance chalazienne tend à s'aplatir, mais son caractère cytologique se conservera jusqu'au stade adulte où elle formera, sous l'assise « digestive », une couche non protubérante de cellules d'aspect palissadique.

2. *Salpiglossis sinuata* Ruiz et Pav. — Dans cette espèce, il existe également un tissu chalazien de l'albumen d'aspect cytologiquement haustorial, mais qui ne sera jamais aussi protubérant que celui des jeunes stades du *Browallia* décrit précédemment.

3. *Schizanthus pinnatus* Ruiz et Pav. — La région chalazienne de l'albumen se distingue précocement par l'épaississement et l'enrichissement en gros noyaux du syncytium qui tapisse la cavité centrale de l'albumen. C'est dans cette région épaissie que débutera la cellularisation. Il s'y différenciera d'abord une ou deux cellules plurinucléées, s'avançant en coin vers la chalaze. Mais lorsque la cavité de l'albumen est totalement comblée, la formation chalazienne atteint son maximum de dévelop-

pement : elle présente trois à quatre assises de cellules d'aspect palissadique. En coupe transversale (*fig.* 2 B) elle est nettement protubérante et, en coupe longitudinale, au contraire, elle est légèrement en cuvette (*fig.* 2 A). Elle s'étend donc le long de la chalaze jusqu'auprès du micropyle, sous forme d'une arête, légèrement emboîtée dans l'albumen et dont l'épaisseur s'amenuise sur les bords (*fig.* 3).

En coupe transversale, les cellules de cette formation sont, au niveau même de la chalaze, allongées en direction de cette dernière. Leur polarité est nettement marquée par la présence, au pôle chalazien, de grosses vacuoles paraissant s'ouvrir vers l'extérieur, comme c'est le cas dans certaines cellules glandulaires animales. D'autre part, la richesse en RNA



1. *Browallia demissa* : A, coupe sagittale dans une jeune graine; B, formation chalazienne de l'albumen. — 2 et 3. *Schizanthus pinnatus* : A, coupe sagittale; B, coupe transversale. — 3. Schéma de l'albumen et de sa crête chalazienne, avec section transversale. PL, placenta; F, funicule; Ch, chalaze; Fc, formation chalazienne; A, albumen; Tg, tégument; E, embryon; Ai, assise interne du tégument.

des cellules chalaziennes de l'albumen évoque une protéogenèse active, qui pourrait être ici surtout enzymatique. En effet, la polarité vacuolaire vers la région de lyse maximale du parenchyme moyen, suggère une activité sécrétrice lytique très accentuée dans cette direction. Remarquons que, dès 1907, Souèges [4] avait observé, chez les Solanacées, la lyse du parenchyme tégumentaire moyen sous l'action de l'assise « digestive » qui, selon cet auteur, s'en dessaisirait ultérieurement en faveur de la première assise de l'albumen. Cela pourrait être le cas chez le *Schizanthus pinnatus* où cette assise de l'albumen, plus ou moins dédoublée au niveau de la chalaze, présente cytologiquement des caractères permettant l'hypothèse d'une spécialisation localisée et tardive dans ce rôle. Ceci d'autant plus que la cuticule est discontinue à ce niveau. Cependant, ici également, le caractère protubérant de la formation chalazienne de l'albumen ne se maintient guère et, dès l'ébauche des cotylédons, elle tend à s'aplatir. Notons enfin que nous avons observé des formations chalaziennes analogues chez le *Schizanthus retusus* Hock.

Pour conclure, la discontinuité cuticulaire de l'assise interne du tégument en face de ces formations chalaziennes a été vérifiée pour les trois espèces

de Salpiglossidées où leur différenciation a été étudiée. Il y a donc là une zone de passage des substances nutritives pour l'embryon, tandis que les enzymes hydrolysantes seraient émises en sens inverse. Par sa position et sa cytologie, ce tissu de passage rappelle un haustorium chalazien du type tissulaire déjà décrit chez une autre Tubiflore, *Crossandra nilotica* (Acanthacées) (Mauritzon, 1934) ([3]). Il s'en distingue cependant, non seulement par le grand nombre de ses cellules et par sa protubérance faible et fugace, mais surtout par son origine. En effet, la différenciation de la formation chalazienne de l'albumen chez les Salpiglossidées est tardive; elle n'est pas précoce, comme dans les cas classiquement décrits, dès les tout premiers cloisonnements de l'albumen qui isolent la cellule mère haustoriale.

Remarquons que la présence d'une formation tissulaire analogue et dite « haustoriale » par son auteur a été également signalée par Dnyansagar et Cooper (1960) ([2]) chez le *Solanum phureja* Juz. et Buk., à calice irrégulier. D'autre part, nous l'avons observée également chez le *Petunia violacea* Lindl. à zygomorphie débutante et que certains auteurs classaient parmi les Salpiglossidées. Par contre, chez le *Cestrum elegans* Schlechtd., à fleurs actinomorphes, mais se rapprochant des Salpiglossidées par son embryon droit, nous n'avons pas observé cette formation.

Y a-t-il un rapport entre la zygomorphie et cette formation chalazienne ? Seules des études plus étendues nous permettront peut-être de conclure.

En attendant, la constance des formations chalaziennes de l'albumen d'aspect haustorial dans les Salpiglossidées étudiées tend à infirmer l'idée de l'isolement des Solanacées parmi les Tubiflores au point de vue de leur faculté génératrice des haustoriums.

(*) Séance du 26 mars 1962.

([1]) P. Crété, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 11e série, 12, 1951, p. 131-191.

([2]) Dnyansagar et Cooper, *Amer. J. Bot.*, 47, 1960, p. 183-187.

([3]) Mauritzon, *Lunds Univ. Arsskr. N. F. Avd.*, II, 30 (5), 1934, p. 1-42.

([4]) R. Souèges, *Ann. Sc. nat. Bot.*, 9e série, 9, n° 6, 1907, p. 1-124.

(*Institut de Botanique, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de deux hydroxyquinoléines sur l'activité auxines-oxydasique.* Note (*) de M. **Paul-Émile Pilet**, présentée par M. Raoul Combes.

A propos d'une étude que nous avons consacrée ([1]) aux interactions physiologiques entre l'acide β-indolylacétique (ABIA) et quelques chélateurs, nous avons relevé l'action particulière de la 8-hydroxyquinoléine (8-HQ) et celle de la 2-hydroxyquinoléine (2-HQ). En comparant le rôle biologique de l'acide éthylène-diamine-tétracétique (EDTA), un autre chélateur connu ([2]), avec celui de la 8-HQ, nous avons constaté que ces deux substances inhibent fortement la croissance de fragments de racines du *Lens* [Test R ([3])]. Mais la 8-HQ, à concentrations moléculaires équivalentes, s'est révélée être beaucoup plus active que l'EDTA ([1]). Par contre, le 2-HQ, un isomère non chélateur du 8-HQ n'influence pratiquement pas l'allongement de ces fragments de racines ([4]).

Nous avons cherché à connaître, et c'est le but de cette Note, le rôle joué par ces deux hydroxyquinoléines sur la destruction *in vitro* de l'ABIA, en utilisant comme source d'auxines-oxydases, des extraits de racines du *Lens* ([5]). La préparation de ces extraits et l'analyse colorimétrique de leur activité ont été décrites ailleurs ([6]).

A notre connaissance, une seule publication a été consacrée à l'action du 8-HQ sur l'activité auxines-oxydasique et dans ce travail ([7]), il a été démontré que ce chélateur stimulait très fortement l'activité de ces enzymes obtenues à partir d'extrait du *Lactaria plumbens* (mesures d'absorption d'oxygène).

Nos résultats (*fig.*) montrent que :

1° la 2-HQ et la 8-HQ stimulent l'activité auxines-oxydasique;

2° l'activation produite par la 2-HQ est supérieure à celle qu'entraîne la 8-HQ;

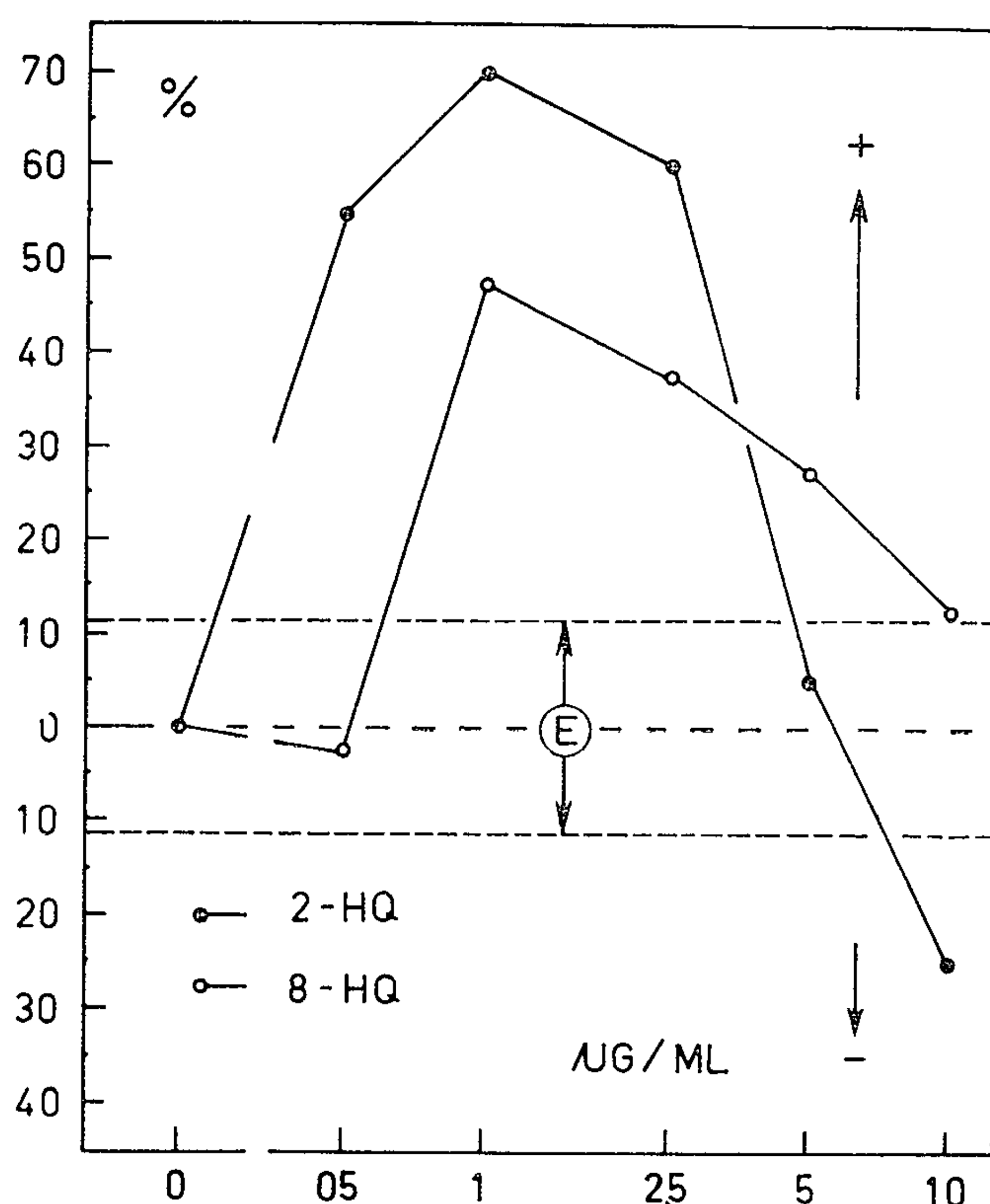
3° à de fortes concentrations, la 2-HQ peut devenir inhibitrice.

Ainsi, ces deux hydroxyquinoléines sont des effecteurs des auxines-oxydases ([8]) et se comportent d'une façon identique vis-à-vis de ces systèmes enzymatiques. Pourtant, seule la 8-HQ semble avoir un effet sur la croissance, la 2-HQ étant inactive ([4]). Ces observations indiqueraient donc que le rôle joué par ces chélateurs sur les processus d'élongation n'est pas directement lié aux perturbations du catabolisme auxinique qu'ils entraînent.

Comment expliquer l'action du 8-HQ et celle du 2-HQ comme accélérateurs de l'activité auxines-oxydasique ? On a pensé ([7]) que la 8-HQ activerait les auxines-oxydases en complexant les ions Cu^{++}, eux-mêmes

inhibiteurs de ces enzymes; mais des essais de purification des extraits (par la dithizone) n'ont pas permis de vérifier cette hypothèse.

On pourrait faire remarquer l'action chélatrice de l'ABIA lui-même pour le Cu^{++} (9) ou pour le Fe^{+++} (10), et faire intervenir alors, comme il semble que c'est parfois le cas (11) un antagonisme entre le chélateur



Activité auxines-oxydasique (exprimée en pour-cent calculé par rapport aux valeurs des témoins) d'extraits enzymatiques (racines du *Lens*), traités par la 2-hydroxy-quinoléine (2-HQ) et par la 8-hydroxyquinoléine (8-HQ) à différentes concentrations (de 0 à 10 g/ml).

% positif (stimulation); % négatif (inhibition);
E, écart de variation pour l'extrait témoin.

endogène (ici l'ABIA) et les hydroxyquinoléines. On pourrait aussi envisager l'intervention dans ces processus, du Mn^{++}, dont on connaît l'action sur les auxines-oxydases (12). Des expériences sont en cours pour rendre compte de l'action de ces chélateurs sur le métabolisme auxinique.

(*) Séance du 26 mars 1962.

( ) P. E. Pilet et A. Belhanafi, *Ann. Physiol. vég.*, 3, 1961, p. 73.

( ) D. J. Carr et E. King, *Physiol. Plant.*, 12, 1959, p. 264.

( ) P. E. Pilet, *Rev. gén. Bot.*, 65, 1958, p. 605; P. E. Pilet, M. Kobr et P. A. Siegenthaler, *Rev. gén. Bot.*, 67, 1960, p. 573.

( ) P. E. Pilet et A. Belhanafi (sous presse).

( ) P. E. Pilet, *Experientia*, 13, 1957, p. 35.

(6) P. E. Pilet, *Rev. gén. Bot.*, 64, 1957, p. 106; P. E. Pilet et G. Collet, *Méthode d'analyse du catabolisme auxinique*, Ch. Zwahlen, Imp. Lausanne, 1962.
(7) G. Legrand, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 39, 1957, p. 1289.
(8) P. E. Pilet, *Les phytohormones de croissance*, Masson, Paris, 1961, p. 326.
(9) D. Cohen, B. Z. Ginzburg et C. Heitner, *Nature*, 181, 1958, p. 686.
(10) D. A. Regaldin et O. V. S. Heath, *Nature*, 182, 1958, p. 539.
(11) O. V. S. Heath et J. E. Clark, *Nature*, 177, 1956, p. 1118.
(12) P. M. Ray, *Ann. Rev. Plant Physiol.*, 9, 1958, p. 81.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Université de Lausanne.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Quelques observations sur les systèmes d'oxydation des phénols chez les végétaux.* Note (*) de Mmes **Charlotte Lacave-Beauchamp** et **Monique Malesset-Bras**, présentée par M. Raoul Combes.

Au cours d'études parallèles sur l'oxydation enzymatique des phénols, nous avons été conduites à constater que le « complexe phénolase » classique des auteurs présentait de nombreuses particularités et s'écartait notablement du schéma tracé dans la littérature (1). Ce comportement aberrant a été signalé à propos du pyrocatéchol dans les folioles non sporulées d'*Aspidium aculeatum* Sw. (2) et dans les racines de *Lycopersicum esculentum* Mill. (3).

Travaillant sur du matériel séché sous vide, sans extraction préalable du catalyseur, on peut supposer que d'autres systèmes enzymatiques que la polyphénoloxydase (laccase, acide ascorbique-oxydase, peroxydase, etc.) sont responsables des oxydations observées. Nous avons donc entrepris une étude systématique de l'oxydation d'une série de phénols, diversement substitués; on ne peut conclure à l'identité d'un complexe enzymatique déterminé, mais l'hypothèse de la présence simultanée de plusieurs catalyseurs se trouve confirmée.

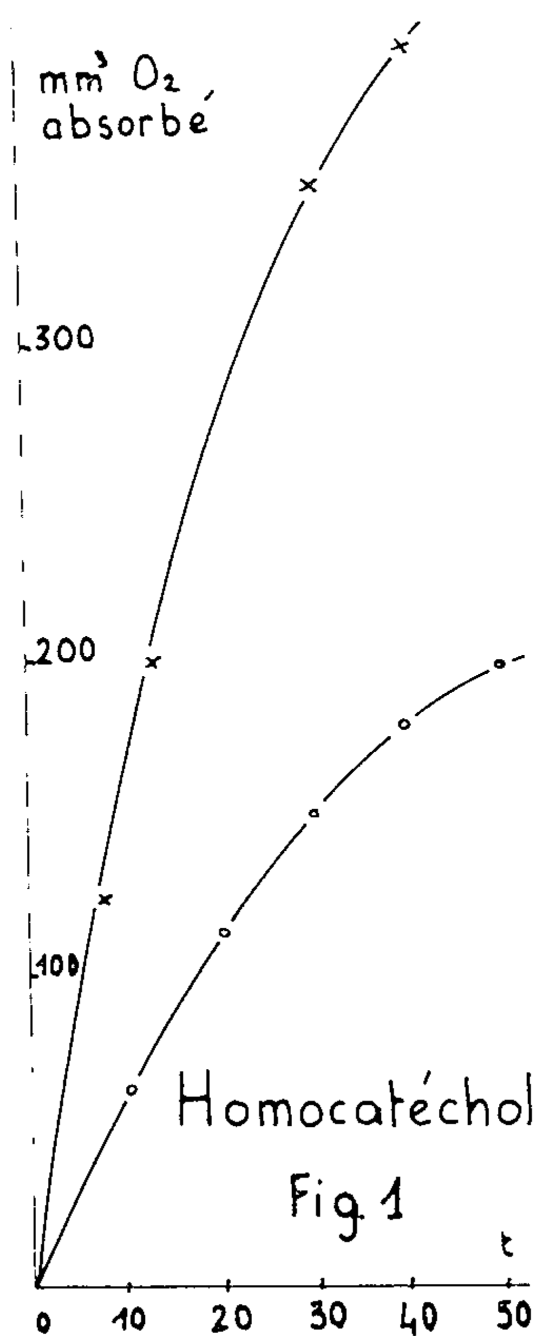


Fig. 1.

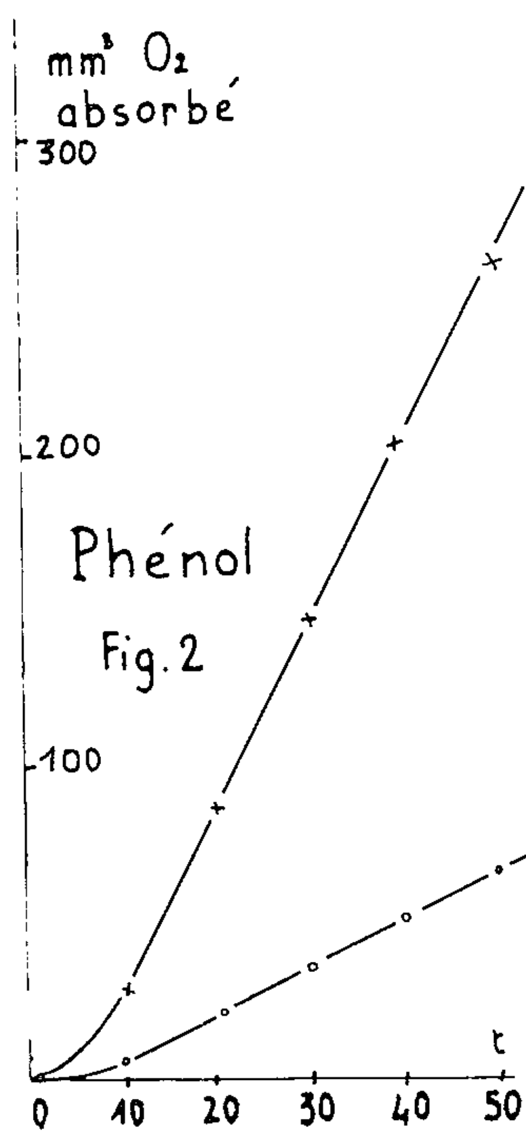


Fig. 2.

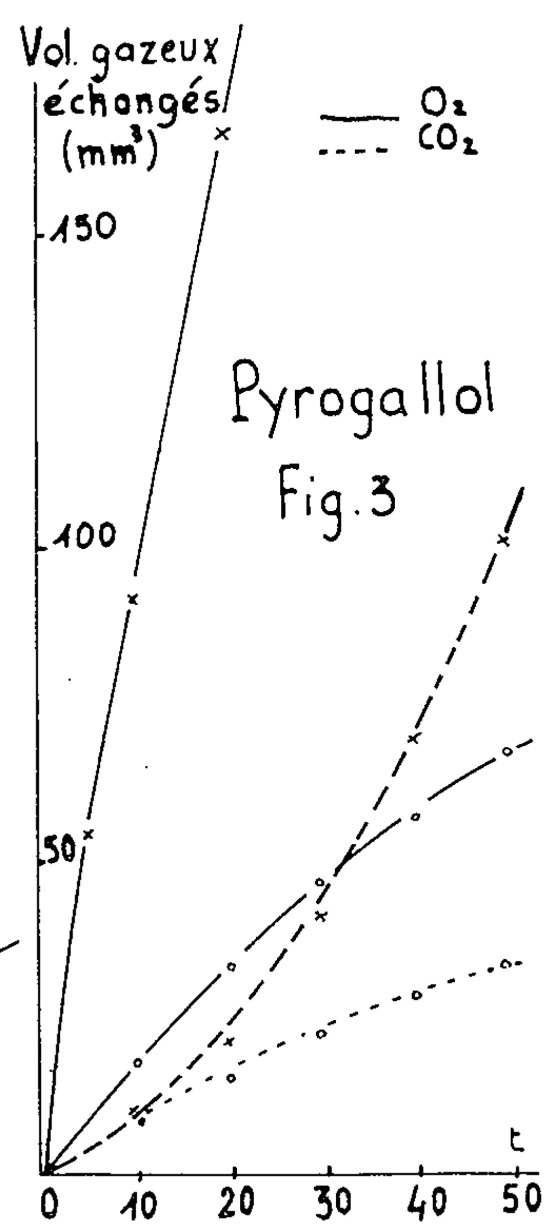


Fig. 3.

Les expériences ont été conduites à l'appareil de Warburg et le tableau suivant résume les conditions expérimentales ainsi que les absorptions d'oxygène enregistrées dans chaque cas.

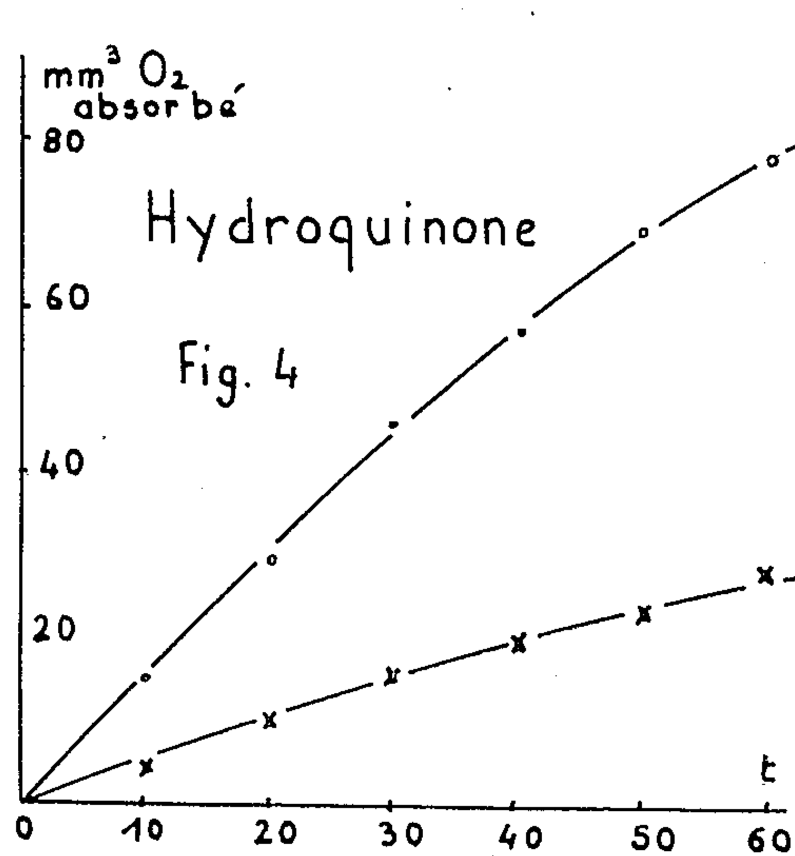


Fig. 4.

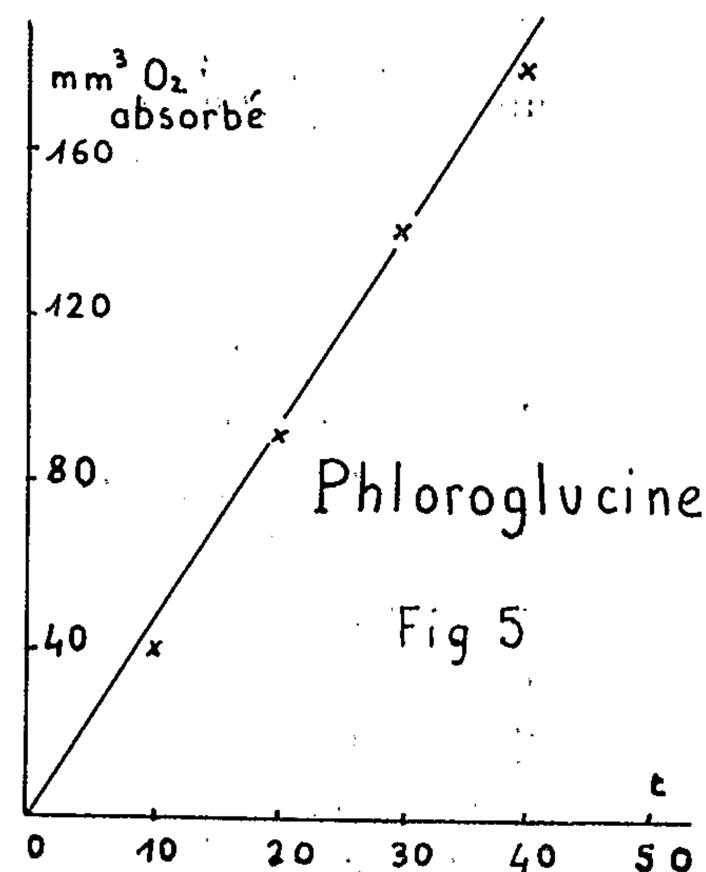


Fig. 5.

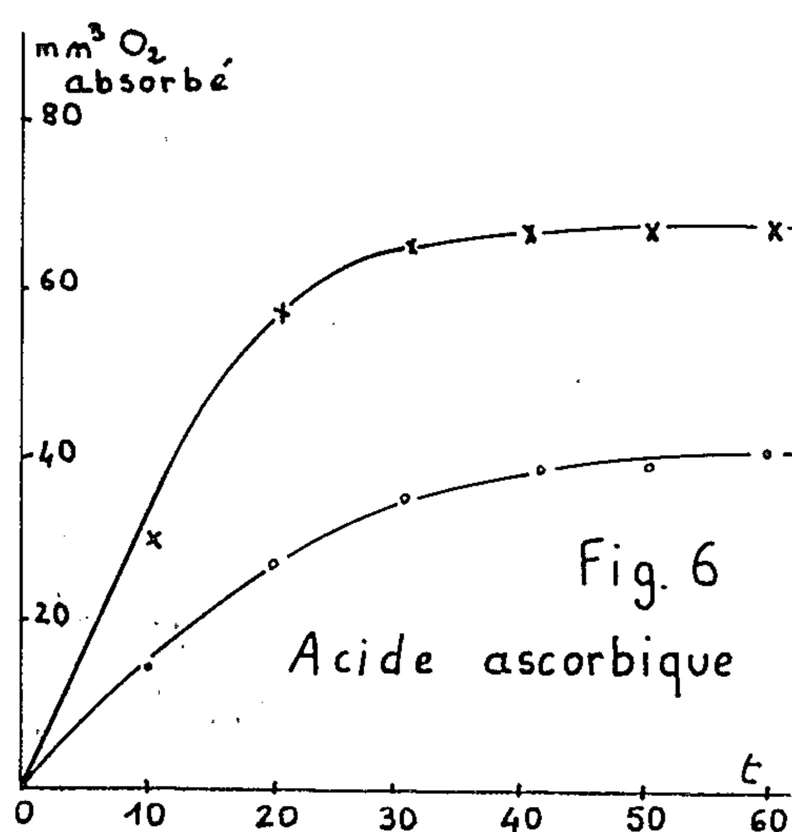


Fig. 6.

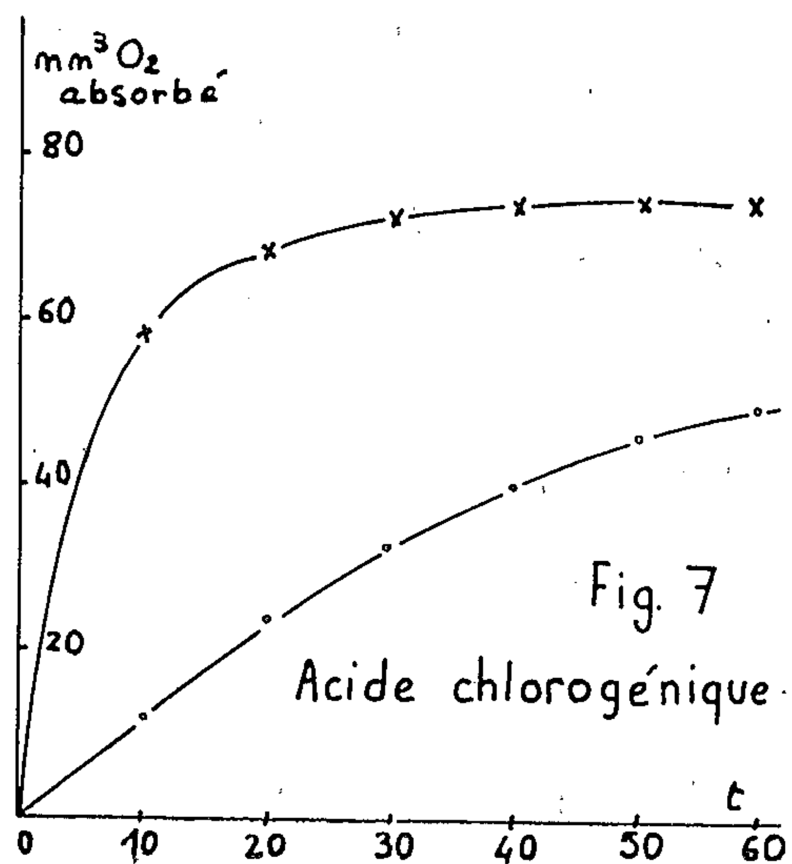


Fig. 7.

En abscisses : temps d'action en minutes.
En ordonnées : volumes gazeux échangés en millimètres cubes.
——×——×—— Tomate. ——o——o—— Fougère.
Conditions expérimentales : Température : 25°C; agitation : 80 oscillations/mn; matériel végétal : 20 mg dans 2 ml.

L'examen des résultats obtenus et la comparaison des courbes tracées (1 à 7) permettent quelques observations résumées ci-dessous :

— Au point de vue qualitatif, l'analogie des phénomènes est complète à deux exceptions près : le phloroglucinol, principe naturel des Fougères,

n'est pas attaqué par les systèmes catalytiques d'*Aspidium*, alors qu'il est dégradé par ceux de la Tomate; l'hydroquinone, oxydée par les enzymes des folioles d'*Aspidium*, ne l'est pratiquement pas par ceux des racines de tomates.

— Au point de vue quantitatif, les écarts sont importants; nous ne les avons donnés qu'à titre indicatif car les plantes envisagées sont de nature trop différente.

— Tous les substrats étudiés sont fortement oxydés, en général avec changement de coloration brusque et intense. Il faut signaler l'apparition d'une teinte brune au cours de la réaction avec la *p*-diphénylènediamine, mais sans absorption d'oxygène; ce même phénomène existe pour l'oxydation de la Dopa par *Aspidium*.

— Le substrat préférentiel semble le même : l'homocatéchol; nous avions déjà signalé ([2]), ([3]) la forte oxydation du monophénol correspondant : le *p*-crésol.

— Enfin, la cinétique des réactions est semblable : faible période d'induction avec le phénol, inactivation rapide avec les *o*-diphénols et l'acide ascorbique, réaction linéaire en fonction du temps pendant les premières minutes avec les autres substrats.

Phénols.	Concentration finale.	Tampon.		O_2 absorbé (μl).	
		Nature.	pH.	Aspidium.	Tomate.
Phénol	M/125	Phosphates	6,8	82/60(**)	200/40(**)
Tyrosine	M/360	»	6,8	20/90	20/90
4-méthylcatéchol	M/100	»	5,8 ou 6,6	209/60	400/40
DOPA	M/100	»	7,0	0	300/60
Hydroquinone	M/125	Mac Ilvaine	4,6	78/60	28/60
Pyrogallol (*)	M/125	»	6,6	74/60	240/60
Phloroglucinol	M/125	Phosphates	7,0	0	140/30
Acide chlorogénique	M/500	»	7,0	50/60	74/60
p-phénylène diamine	M/125	»	6,8	0	0
Acide ascorbique	M/350	Mac Ilvaine	5,7	40/60	68/60

(*) Avec ce substrat, on enregistre un important dégagement de CO_2.
(**) Le deuxième nombre indique le temps en minutes.

L'oxydation de substrats tels que l'hydroquinone, le phloroglucinol ou l'acide ascorbique laisse présager la présence de plusieurs catalyseurs. Des essais sont actuellement en cours en vue d'en préciser les propriétés respectives.

(*) Séance du 26 mars 1962.
([1]) W. FRANKE, *Handbuch der Pflanzenphysiologie*, 12 (1), 1960, p. 400.
([2]) M. MALESSET-BRAS, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 914.
([3]) C. LACAVE-BEAUCHAMP, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2924.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, 3e Cycle, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Comportement de l'acide β-indolylacétique vis-à-vis de certaines résines échangeuses d'ions.* Note de MM. **Gérard Trapy** et **Gildas Beauchesne**, présentée par M. Raoul Combes.

Le traitement de solutions aqueuses de l'acide β-indolylacétique (AIA) par certaines résines échangeuses d'ions fait apparaître une destruction partielle de ce composé, ainsi qu'une importante adsorption à la surface de l'échangeur. Les brusques variations de pH semblent jouer un rôle important dans ces perturbations et l'utilisation d'un seul lit de deux échangeurs forts, acides et basiques, soigneusement mélangés améliore les résultats.

Nous avons utilisé dans ce travail une résine cationique forte (Dowex 50 « analytique »), une résine anionique forte (Dowex 2 « analytique ») et une résine anionique faible (Dowex 3 « standard »).

50 ml de chacun des échangeurs sont introduits dans de petites colonnes à chromatographie. L'échangeur cationique est régénéré par HCl à 10 %. Les échangeurs anioniques forts et faibles sont régénérés par NaOH à 4 %.

Sur ces échangeurs ainsi préparés, est versée une solution aqueuse de l'acide β-indolylacétique (AIA) contenant 15 mg/50 ml. Le filtrat de chaque échangeur est recueilli. Les eaux de lavage des échangeurs sont jointes aux filtrats. Les élutions sont faites à l'aide d'une solution de HCl à 10 % (110 ml) pour l'échangeur cationique, et d'une solution de NaOH à 4 % (150 ml) pour les échangeurs anioniques forts et faibles. Pour rechercher l'AIA qu'ils peuvent contenir, les différents filtrats et éluats subissent une extraction à l'acétate d'éthyle, méthode classique d'extraction des auxines naturelles. Les solutions neutres ou basiques sont amenées à pH 2,5 à l'aide de H_3PO_4 à 10 % avant d'être traitées par trois fois leur volume d'acétate d'éthyle. L'acétate d'éthyle décanté est évaporé, et le résidu chromatographié en chromatographie descendante dans le mélange isopropanol-ammoniaque-eau (10 : 1 : 1).

Sur les chromatogrammes, les composés indoliques sont révélés par le réactif d'Erlich, et, les zones d'activité de croissance sont repérées à l'aide du test biologique d'élongation rectiligne de coléoptiles d'Avoine.

Le tableau suivant rassemble les résultats obtenus avec les trois échangeurs utilisés dans les conditions définies ci-dessus.

Ce tableau montre qu'il se fait une dégradation de l'AIA par passage sur les échangeurs. En outre, nous avons pu mettre en évidence, dans les conditions d'élution utilisées, une perte importante par adsorption à la surface des échangeurs.

Nous utilisons dans ce but de l'AIA marqué au tritium; la différence des taux d'activité — mesurés au scintillomètre — entre le témoin, extrait et chromatographié dans les mêmes conditions que le filtrat et l'éluat,

et la somme de ces derniers, fait apparaître une perte voisine de 25 %. Cette manipulation a été réalisée avec la résine Dowex 50 « analytique ».

D'autre part, en réalisant expérimentalement les variations de pH subies par la molécule d'AIA au cours du passage sur les résines, à savoir :

— pour le filtrat de la Dowex 50 : passage de pH 10 à pH 6;

— pour l'éluat de la Dowex 50 : de pH 10 à pH 1 (HCl à 10 %);

— pour le filtrat et l'éluat de la Dowex 2 : milieu alcalin (pH 10), puis acidification à pH 2,5 pour l'extraction (H_3PO_4 à 10 %);

	DOWEX 50				DOWEX 2				DOWEX 3			
	FILTRAT		ELUAT		FILTRAT		ELUAT		FILTRAT		ELUAT	
Rf	COL.	E.B.[1]	COL.	E.B.[1]	COL.	E.B.[1]	COL.	E.B.[1]	COL.	E.B.[1]	COL.	E.B.[1]
0	ROSE		ROSE									
0,1	ROSE		ROSE									
0,2												
	BLEU		ROSE	+	BLEU	+						
0,3							BLEU	+ +				
AIA	ROSE	+ +	BLEU	+ +	ROSE	+ +						
0,4									ROSE	+		
											ROSE	+
0,5							BLEU					
									BLEU	+ +		
											BLEU	+
0,6					BLEU		BLEU					
0,7					BLEU		BLEU					
	BLEU		ROSE									
0,8												
			ROSE	+								
0,9												
1,0												

(1) : Essai biologique : + = légère activité
++ = forte "

nous avons pu mettre en évidence par chromatographie une destruction de la molécule d'AIA donnant, en plus de l'AIA, avec le réactif d'Erlich les colorations suivantes :

— dans le premier cas :

— rose au R_f 0,25,

— bleu au R_f 0,77;

— dans le deuxième cas :

— rose au R_f 0,35,

— rose au R_f 0,65,

— bleu au R_f 0,81,

— bleu au R_f 0,89;

— dans le dernier cas :

— rose au R_f 0,25,

— bleu au R_f 0,76.

Les conditions d'extraction, de chromatographie et de révélation sont les mêmes que précédemment.

Le rôle important de ces variations de pH dans le cas des résines utilisées paraît confirmé par l'utilisation d'un lit mélangé des deux résines fortes. La technique de préparation est celle mise au point par G. Beauchesne [1] et éprouvée par G. Beauchesne et P. Jouanneau [2], l'élution se faisant par du bicarbonate d'ammonium à saturation. Dans ces conditions, l'extraction des anions et des cations a lieu simultanément, le filtrat est de ce fait théoriquement exempt de variations de pH importantes. Effectivement, nous y retrouvons uniquement de l'AIA. L'éluat présente deux composés en plus :

— un rose à la tache de départ;

— un rose, inactif au test Avoine, au R_f 0,85.

Toutefois l'adsorption à la surface des échangeurs paraît aussi importante que dans la technique des lits séparés.

Il faut noter certains points :

1° la présence d'AIA dans le filtrat de la Dowex 2 est anormale; cependant ce composé y est en quantité extrêmement faible;

2° du point de vue quantitatif, l'acidification préalable à l'extraction par l'acétate d'éthyle ne provoque qu'une légère destruction ou modification de la molécule d'AIA.

En conclusion, il faut :

— d'une part, insister sur l'action brutale que peuvent avoir sur les solutions synthétiques d'AIA certains échangeurs, particulièrement les échangeurs acides Dowex 50 qui retiennent les molécules d'AIA par adsorption, et les oxydent, le milieu étant acide;

— d'autre part, noter qu'il est difficile, dans les autres cas envisagés, de savoir la part exacte à attribuer aux échangeurs d'ions. Leur action semble qualitativement proche de celle de l'acidification bien que les rapports quantitatifs soient différents.

(1) G. BEAUCHESNE, *Congrès de Yonkers*, 1959, publ. dans *Plant Growth Regulation*, The Iowa State University Press, Ames, Iowa, U.S.A., 1961, p. 667.

(2) G. BEAUCHESNE et J.-P. JOUANNEAU, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2396.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris 5e.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de certains acides organiques et inhibiteurs sur la respiration des lamelles d'*Agaricus campestris. Note (*) de M. **Pierre Le Roux**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les acides étudiés stimulent faiblement l'absorption d'oxygène par les lamelles intactes d'*Agaricus campestris.* L'acide malonique diminue le QO_2 ($\mu l O_2$/mg M.S./h), mais l'inhibition n'est pas immédiate. L'accumulation de l'acide succinique est alors faible. L'acide fluoracétique réduit le QO_2 et entraîne une augmentation considérable de l'acide citrique des tissus.

Dans le cadre de nos études sur le métabolisme carboné du champignon *Agaricus campestris* nous avons antérieurement déterminé les acides organiques du carpophore [1]. Dans la présente Note nous étudions l'action de quelques acides organiques et inhibiteurs (malonate et fluoracétate) sur la respiration des lamelles.

Techniques. — Les mesures de l'intensité respiratoire (QO_2) sont faites à l'appareil de Warburg à la température de 20° et à la vitesse d'oscillation maximale (140 p/mn). Les acides organiques des tissus sont déterminés par chromatographie de partage sur colonne de gel de silice [2], après fixation à l'alcool bouillant et purification sur permutite 50 et amberlite I. R. A. 400.

Les prélèvements de lamelles sont faits au stade « cup » selon la dénomination de Flegg et Gandy [3] : voile en partie ou complètement déchiré, bord de la surface supérieure du chapeau visible de dessous. Les lamelles sont découpées avec précaution au rasoir le long de leur ligne d'insertion sur le carpophore.

Résultats. — L'addition de succinate 0,02 M stimule l'absorption d'oxygène de 20 à 44 % lorsque le pH varie de 7 à 4,5. Le tableau I montre l'action de quelques autres acides organiques à pH 4,5.

TABLEAU I.

Substrat.	$QO_2 \times 10$.	% de stimulation.
0	47	–
Acide citrique	59	25
» malique	56	19
» fumarique	55	17

t : 20; pH 4,5 (tampon phosphate M/20), concentration des substrats : 0,02 M.

Le malonate 0,025 M entraîne une diminution du QO_2 en présence ou en l'absence de succinate 0,02 M (tableau II).

TABLEAU II.

Substrats et inhibiteurs.	$QO_2 \times 10$.	% d'inhibition.
0	37	–
Malonate 0,025 M	30	19
Succinate 0,02 M	65	–
Succinate + malonate	44	32

t : 20°; pH 4,5.

L'inhibition du malonate sur les tissus intacts de lamelles ne commence à se manifester qu'au bout de 40 mn environ à pH 4,5. Dans les conditions expérimentales utilisées nous n'avons observé qu'une faible augmentation de l'acide succinique des lamelles. Par contre, les acides fumarique, malique et citrique diminuent très nettement en présence de malonate (tableau III).

TABLEAU III.

	Acide			
	succinique.	fumarique.	malique.	citrique.
Témoin (μ équiv.)	31	18	66	55
+ Malonate 0,05 M pH 4,5	39	7	28	34

t : 21°. Composition du milieu : glucose, 0,1 M; tampon phosphate, M/30; pH 4,5; malonate, 0,05 M (dans l'expérience d'inhibition); agitation : 2 h; 20 g de lamelles.

La présence de la succinodéshydrogénase dans les tissus d'*A. campestris* a été démontrée par Voinovitch [4].

A pH 6,5, le fluoracétate 5.10^{-3} M entraîne une inhibition de 20 % du QO_2. Comme dans le cas du malonate l'inhibition ne se manifeste qu'avec un certain temps de latence.

La concentration de l'acide citrique des lamelles est multipliée par trois en présence de fluoracétate (tableau IV).

TABLEAU IV.

	Acide			
	fumarique.	succinique.	malique.	citrique.
Témoin (μ équiv.)	42	64	179	44
+ Fluoracétate 5.10^{-3} M pH 5	36	50	136	149

t : 23°. Composition du milieu : glucose, 0,1 M; tampon phosphate, M/100 pH 5 et fluoracétate, 5.10^{-3} M (sauf pour le témoin); agitation 2 h; 14 g de lamelles.

Les acides fumarique, succinique et malique sont légèrement diminués.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) P. LE ROUX, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 205.
(2) J. BOVE et R. RAVEUX, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 376-381.
(3) P. B. FLEGG et D. G. GANDY, *Mushroom Science*, 3, 1956, p. 119-128.
(4) I. VOINOVITCH, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2330.

(*I. N. R. A., Station centrale de Physiologie végétale, Versailles.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Présence d'une substance de croissance et d'un inhibiteur dans les bourgeons et les pousses de première année chez* Pinus pinaster *Sol. Évolution de ces substances au cours de l'année.* Note (*) de

Mme **Jacqueline Couvy**, présentée par M. Roger Gautheret.

Dans les extraits acides de bourgeons, apex de jeunes tiges et base des rameaux de l'année, nous avons mis en évidence deux substances actives sur l'élongation cellulaire : une substance stimulante ayant le même R_f que l'acide indole-acétique (R_f 0,40 à 0,50 avec le solvant : isopropanol, 80 + ammoniaque à 28 %, 1 + eau, 19) et une substance inhibitrice localisée dans la zone de R_f 0,60 à 0,80. Ces deux substances coexistent et subissent des variations saisonnières.

Le bouturage du pin maritime n'a pu être réalisé qu'en employant la technique mise au point par R. David (¹). Avant d'entreprendre l'étude des substances de croissance existant dans les cals en formation et au cours de la rhizogenèse, il importait de connaître le mécanisme auxinique (substances stimulantes et inhibitrices) des bourgeons, apex de tiges et base des rameaux normaux.

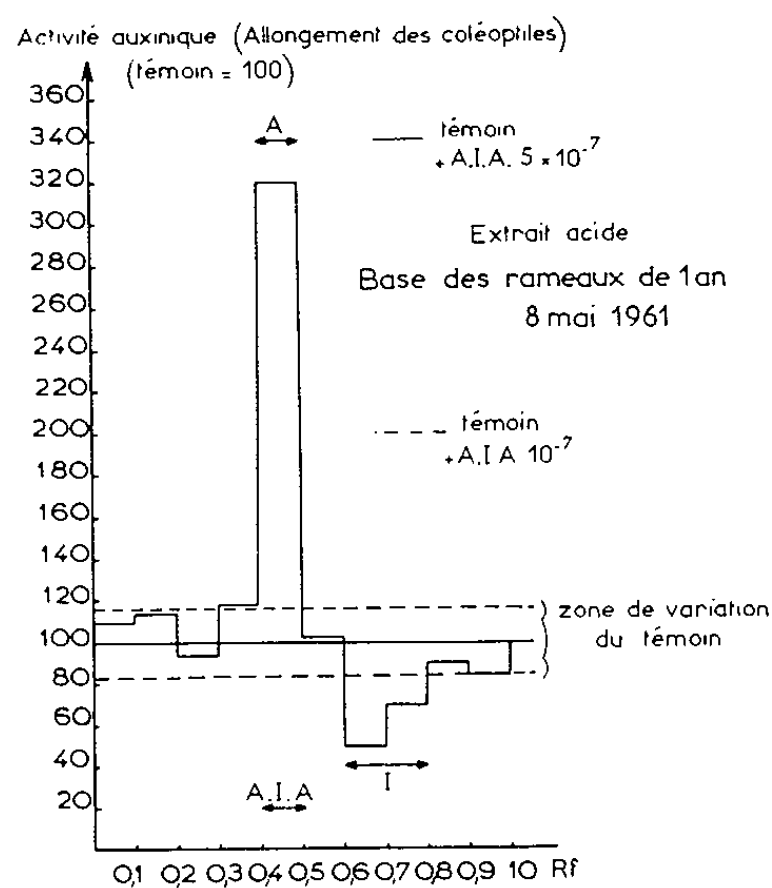


Fig. 1.

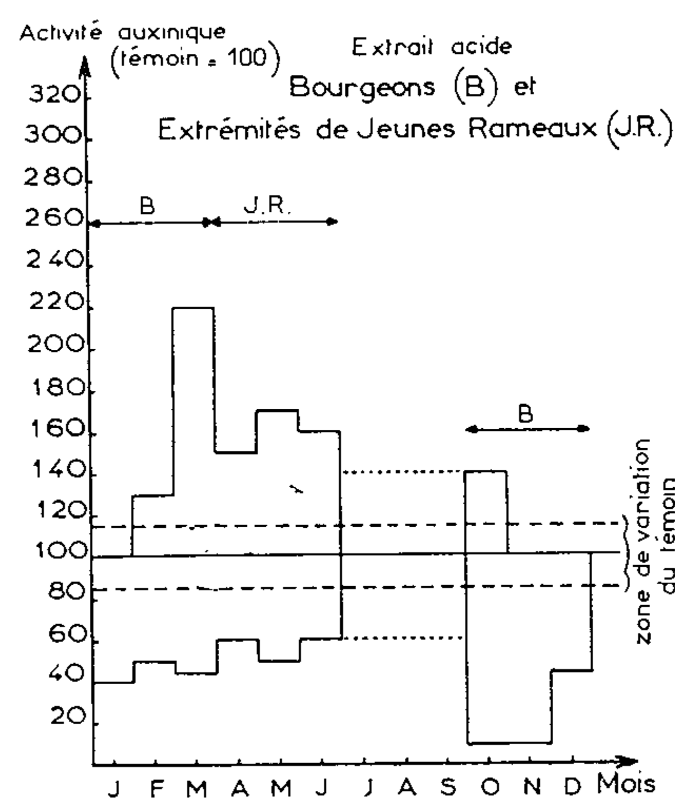


Fig. 2.

Fig. 1. — Variations de l'activité auxinique de l'extrait (phase acide) en fonction du R_f. On a représenté l'allongement des sections de coléoptiles dans une solution tampon (témoin = 100) et dans des solutions tampon auxquelles on ajoute de l'acide indole-acétique synthétique (A. I. A.) à la concentration de 10^{-7} (points et tirets) et 5.10^{-7} (trait plein).

A, stimulateur; I, inhibiteur.

Fig. 2. — Variations de la teneur en « stimulateur A » et en « inhibiteur I » d'extraits acides de bourgeons et apex de jeunes rameaux au cours de l'année 1961. La valeur indiquée pour chaque mois correspond à la moyenne de trois dosages biologiques effectués au cours de ce mois. (Pour chaque dosage nous avons fait deux répétitions.)

Pour cela, nous avons utilisé une technique d'extraction et de purification des auxines inspirée de celle de Larsen ([2]) : Le matériel congelé est extrait pendant 3 h à 0°C à l'éther éthylique pur, privé de peroxydes. L'extrait éthéré obtenu est purifié au moyen du bicarbonate de soude. La fraction aqueuse est reprise par l'éther à pH 3; cette fraction contient les auxines acides libres. La séparation des substances de cette fraction est obtenue par chromatographie ascendante sur papier à l'obscurité à 20°C, dans le mélange isopropanol, 80 + ammoniaque à 28 %, 1+eau, 19. Les substances actives réparties le long du chromatogramme sont décelées au moyen du « test Coléoptile »; le chromatogramme est découpé en 10 fragments correspondant chacun à un R_f déterminé, et chaque partie est éluée dans une solution tampon à laquelle on ajoute un sucre.

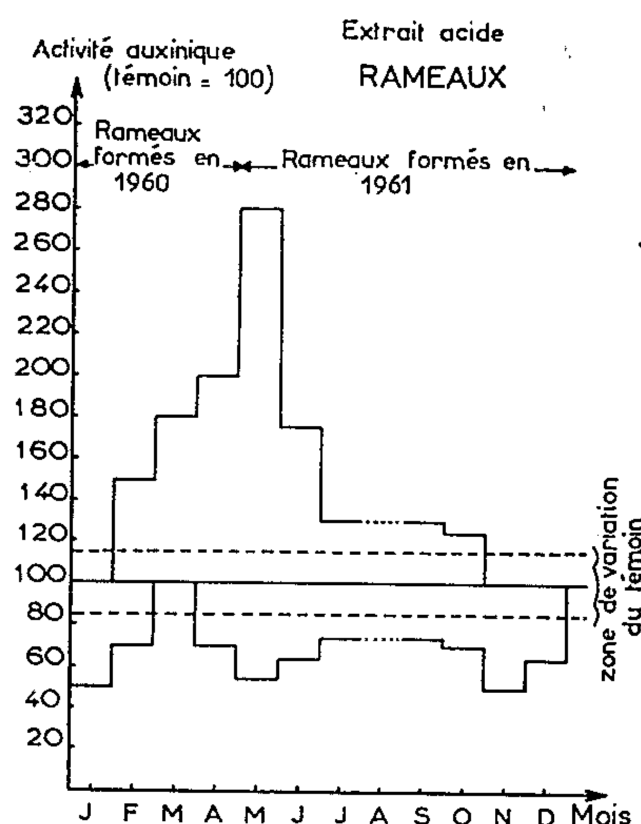


Fig. 3. — Variations de la teneur en « stimulateur A » et en « inhibiteur I » d'extraits acides de rameaux au cours de l'année 1961. La valeur indiquée pour chaque mois correspond à la moyenne de trois dosages biologiques effectués au cours de ce mois. (Pour chaque dosage nous avons fait deux répétitions.)

Nous avons pu ainsi déceler la présence d'un stimulateur A dont les variations quantitatives au cours de l'année sont très importantes et d'un inhibiteur I (*fig.* 1).

Dans les bourgeons, ce stimulateur A existe en quantité appréciable au mois d'octobre (période d'accroissement du bourgeon) disparaît pendant les mois de novembre, décembre et janvier (période de repos apparent) et réapparaît en février; la quantité augmente et le maximum est atteint en mars au moment de l'épanouissement du bourgeon. Les analyses d'apex de jeunes rameaux d'avril, mai et juin montrent que le stimulateur est toujours présent en quantité assez importante.

A la base des rameaux, le même stimulateur existe; la teneur importante en juin se maintient constante en juillet, août, septembre et le stimulateur disparaît à la fin du mois d'octobre. Pendant les mois de

novembre, décembre et janvier il n'y a plus de stimulateur; il reparaît en mars, la quantité augmente rapidement et en mai le maximum observé est très important.

Dans les bourgeons, nous observons des variations de la teneur en inhibiteur. Plus importante en automne et hiver, elle diminue quand la croissance active reprend. Aucune différence n'est observée entre écailles et tissus internes du bourgeon.

Dans les rameaux, les variations quantitatives de l'inhibiteur sont plus faibles que dans les bourgeons. On note une brève disparition de l'inhibiteur au mois de mars (période qui précède l'éclatement des bourgeons : *fig.* 2 et 3).

Le stimulateur A décelé présente dans trois systèmes de solvants le même R_f que l'acide indole-acétique. (1er solvant : isopropanol, 80 + ammoniaque, 1 + eau, 19; 2e solvant : butanol, 4 + éthanol, 1 + eau, 1; 3e solvant : eau; chromatographie en atmosphère saturée d'acide acétique.) La nature de l'inhibiteur reste à élucider.

Nos résultats relatifs aux bourgeons concordent avec ceux obtenus par R. M. Allen avec les bourgeons de *Pinus palustris* Mill. (3).

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) R. DAVID, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1045; 237, 1953, p. 1175.

(2) P. LARSEN, *Growth substances in higher plants* (*Modern methods of plant analysis*, K. Peach et M. V. Tracey, Springer-Verlag, 3, 1956, p. 565.

(3) R. M. ALLEN, *Physiol. Plant.*, 13, 1960, p. 555.

(*Laboratoire de Biologie végétale*
de la Faculté des Sciences de Bordeaux.)

GÉNÉTIQUE. — *Rôle des facteurs internes et externes dans la manifestation de rythmes de croissance chez l'Ascomycète* Podospora anserina. Note (*) de M. **Nguyen van Huong**, présentée par M. Roger Heim.

Entièrement dépendant du milieu externe, aussi bien pour son déclenchement que pour son entretien, le rythme devient parfaitement indépendant à la suite de la mutation *un*$^+ \rightarrow$ *un* mais les activités cellulaires sont alors coordonnées par la voie d'échanges internes.

Les thalles du mutant monogénique *un*, obtenu par K. Esser, manifestent spontanément un rythme de croissance dans des conditions physiques invariables, aussi bien sur un substrat naturel (extrait de malt à 2 %, bouillon de maïs, crottin de cheval) que sur un milieu synthétique dont la composition, par litre, est la suivante : 5 g glucose; 1 g KNO_3; 1 g H_2KPO_4; 0,5 g $MgSO_4$, 7 H_2O; 0,1 g $CaCl_2$; 0,1 g NaCl; 0,01 g $FeSO_4$, 7 H_2O; 1,4 mg $Fe_2(NO_3)_3$, 9 H_2O; 0,9 mg $ZnSO_4$, 7 H_2O; 0,4 mg $MnSO_4$, 4 H_2O; 1 mg aneurine; 10 μg biotine; 20 g gélose purifiée. Ce milieu permet au *P. anserina* d'accomplir son cycle sexuel en 24 jours.

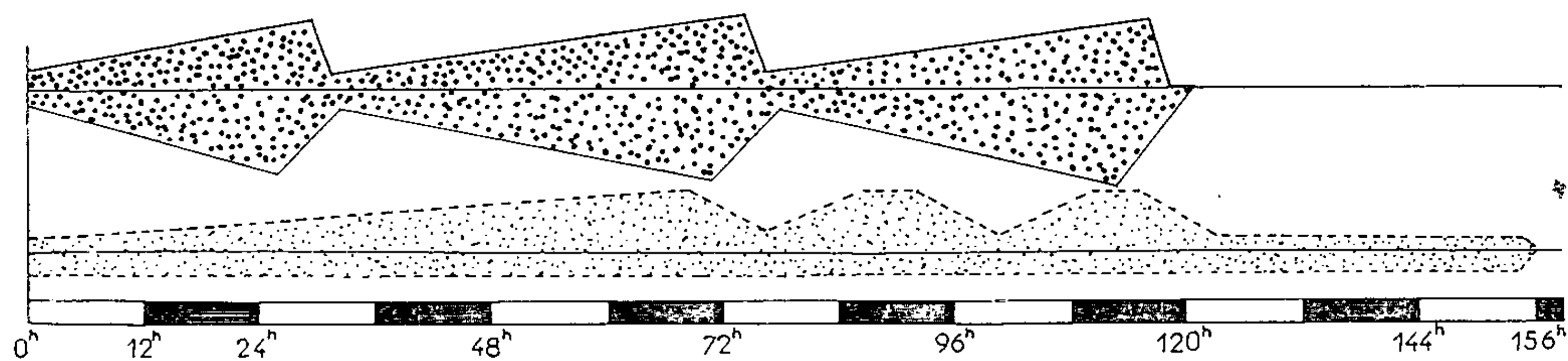
La croissance des thalles débute toujours par un temps d'allongement rapide et de faible ramification des jeunes filaments, mais l'émission des rameaux devient progressivement plus intense et, simultanément, la vitesse d'élongation ralentit jusqu'à devenir nulle. Cet arrêt intervient après un temps de culture qui varie avec la nature et la taille du semis : de 43 ± 3 h à 26°C pour des ascospores, des articles isolés ou des semis mycéliens de moins de 1 mm^2, il est réduit à 26 ± 3 h pour des semis mycéliens de 4 mm^2 ou plus. Mais quelques filaments échappent toujours au sort commun; ils sont l'origine d'une nouvelle vague de croissance. Le phénomène se répétant indéfiniment, les thalles présentent un aspect zoné; l'épaisseur de leurs éléments aériens et immergés croît lentement puis diminue brusquement; à 26°C, la durée d'une période est de 43 ± 3 h. Le front d'arrêt, qui marque la fin d'une période de croissance, est continu et les fronts successifs sont concentriques mais leur contour est festonné.

A température constante, ce rythme spontané des thalles mutants se maintient, sans modification, à l'obscurité continue, à la lumière continue et sous les photopériodes les plus diverses. Des expériences de renouvellement continu du substrat ont montré que l'existence du rythme n'est ni un effet de l'épuisement du milieu nutritif ni la conséquence d'une modification de ce milieu par le champignon.

L'ablation quotidienne du centre des thalles et l'enlèvement du milieu gélosé sous-jacent suspend la périodicité de la croissance : l'élongation des apex des filaments devient ininterrompue. L'information nécessaire à leur arrêt périodique se propage donc du centre vers la périphérie jeune. La même observation peut être faite sous le microscope, lorsqu'on procède

à des sections d'hyphes au microscapel : les extrémités apicales libérées de leurs connexions avec les articles âgés croissent plus vite et plus longtemps que les témoins avant d'émettre des rameaux et de s'arrêter. L'information n'est donc pas transmise par l'intermédiaire du milieu.

L'interposition d'une lamelle de verre orientée selon l'axe de croissance de la culture ne supprime pas la périodicité mais conduit à un décalage des phases de part et d'autre de cette barrière, aussi longtemps que des anastomoses latérales ne rétablissent pas la continuité du thalle. L'information progresse donc, par voie interne, à la fois radialement vers les divers rameaux d'un même tronc commun et tangentiellement vers les rameaux nés de filaments différents unis par des anastomoses. Elle ne parvient pas au même instant en tous les points de la périphérie, mais des échanges protoplasmiques latéraux leur imposent de synchroniser leurs activité, d'où le contour festonné des fronts marquant l'arrêt périodique de la croissance.



Représentation schématique des phases de croissance de thalles mutant *un* (en trait plein) et sauvage *un*⁻ (en pointillé) soumis à des alternances de 12 h d'éclairement et 12 h d'obscurité.

La souche sauvage, un^+, a été soumise à la même expérimentation. Sur les mêmes substrats et dans des conditions de milieu uniforme, sa vitesse moyenne d'allongement est plus élevée : 230 μ/h contre 120 μ/h, à 26°C, sur le milieu synthétique défini ci-dessus. Mais surtout, la croissance des thalles sauvages est continue : sauf accident, ce sont toujours les mêmes hyphes qui constituent leur marge, il n'y a pas de renouvellement périodique des filaments qui assurent l'extension des cultures.

A l'obscurité permanente, les appareils végétatifs sont essentiellement formés de filaments immergés et de filaments rampants à la surface du substrat. En lumière continue, des rameaux aériens apparaissent sur les filaments rampants, à 1 cm environ en arrière de la frange périphérique. Les photopériodes de 12 h de jour et 12 h de nuit induisent un rythme de production des seuls rameaux dressés : la partie immergée des thalles conserve une épaisseur constante, mais la partie aérienne est alternativement dense et pauvre. Le premier apprauvrissement est visible dans la région édifiée pendant le temps d'éclairement du troisième jour de culture ; cet appauvrissement se répète ensuite très exactement toutes les 24 h et le contour des zones successives est rigoureusement circulaire.

Ce rythme journalier cesse si les photopériodes sont interrompues ou portées à 24, 48 ou 72 h de jour séparées par un temps égal d'obscurité; sous une photopériode plus courte, par exemple 6 h/6 h, il peut apparaître quelques épaississements concentriques mais sans périodicité fixe.

Ni les expériences d'ablation du thalle ou de section d'hyphes choisies, ni l'interposition de barrière n'ont conduit, sous des photopériodes de 12 h/12 h, à une variation du rythme, à un décalage des phases ou à des irrégularités dans la perfection des cercles concentriques.

De différences de patrimoine héréditaire portant sur le seul couple de gènes un/un^+ dépendent donc soit la manifestation d'un rythme journalier qui ne s'établit et ne se maintient que sous l'action de modifications, d'une périodicité déterminée, d'une condition de culture (souche sauvage un^+), soit la possession d'un rythme spontané, d'origine interne et totalement indépendant de variations du même facteur physique (souche mutante *un*).

C'est une situation éminemment favorable, semble-t-il, à l'étude du mode d'action de ces gènes que nous nous proposons d'entreprendre par l'analyse des différences de toute nature entre ces deux souches.

D'autre part, chez la souche de génotype sauvage, tous les filaments rampants d'âge converiable obéissent apparemment de la même façon et au même instant aux stimulations externes tandis que chez la souche mutante, chacun des articles suivrait son rythme propre si des échanges internes ne coordonnaient pas les activités de la plupart des filaments.

Ici encore, la connaissance du mode d'action des gènes devrait permettre de comprendre par quel mécanisme un petit nombre d'entre eux échappent régulièrement à la règle générale.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(Faculté des Sciences d'Orsay, Service de Botanique,
Laboratoire de Génétique physiologique du C. N. R. S.)

ENTOMOLOGIE. — *Observations directes de la torsion des rayons par des chaînes d'*Apis mellifica. Note (*) de MM. **Roger Darchen** et **Rémy Chauvin**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

En introduisant des languettes de cire gaufrée (feuilles de cire qui portent les empreintes mécaniques de fonds de cellules), dans le haut des ruches et perpendiculairement au plan des rayons voisins parallèles, nous avons observé que ces languettes sont rapidement tordues par les Abeilles, qui les ramènent alors dans un plan parallèle à celui des rayons voisins.

Après avoir observé la présence de nombreuses chaînes d'Abeilles attachées aux languettes de cire et aux rayons construits voisins, nous avions fait une étude physique théorique du phénomène et conclu que seuls des couples de force engendrés par des chaînes d'Abeilles pouvaient être à l'origine de cette régulation. Mais nous avons cherché un dispositif permettant d'observer le travail des Abeilles et non de le déduire.

Matériel et mode d'expérimentation. — A cet effet, nous avons construit une ruche aplatie de haut en bas (15 cm, autres dimensions : 61×52 cm, vitrée au-dessus et au-dessous), afin de réduire le plus possible la quantité des Abeilles cirières au travail dans cette région, et de permettre une vision directe de ces Insectes. Cette ruche contenait 10 rayons et une population de 700 g d'Abeilles. On pouvait l'éclairer fortement par-dessous. (*fig.* 1).

Malgré ces précautions, les conditions expérimentales n'étaient pas entièrement satisfaisantes car les chaînes d'Abeilles situées dans la région intéressante étaient trop denses pour permettre des observations. Nous avons donc installé la ruche dans une caisse vitrée et chauffée par une résistance électrique en série avec un thermostat maintenant la température autour de 30°. A la suite de ce perfectionnement, seules les Abeilles nécessaires à la torsion et à l'étirage des cellules restèrent en place. Les autres ne servent peut-être qu'à maintenir une température optimale (cette liaison de la température et de la construction sera discutée dans un prochain travail).

Toutes les 2 h, nous allions éclairer les rayons pendant quelques secondes seulement, et dessiner les chaînes d'Abeilles présentes autour des languettes de cire. Lorsqu'une languette de cire est en voie de torsion, on observe toujours de nombreuses chaînes cirières que nous divisons en « chaînes primaires » et en « chaînes secondaires ». Les *chaînes primaires* sont, pour nous, les chaînes qui sont *attachées directement à la languette de cire* et qui participent activement à la torsion. Elles sont accrochées d'autre part aux rayons construits voisins ou aux chaînes secondaires. Leur longueur varie de 15 à 60 mm. Les *chaînes secondaires* sont celles qui peuvent servir de point d'attache aux autres chaînes d'Abeilles, ou qui, bien qu'à côté

du lambeau de cire, ne manifestent pas avec lui de relations directes. La distance entre les chaînes secondaires et la languette de cire varie de 15 à 50 mm.

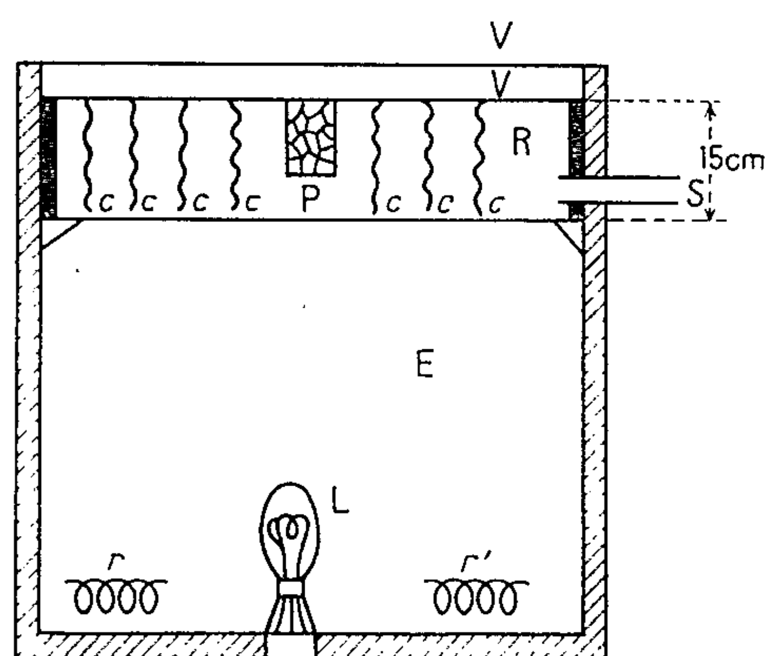


Fig. 1.

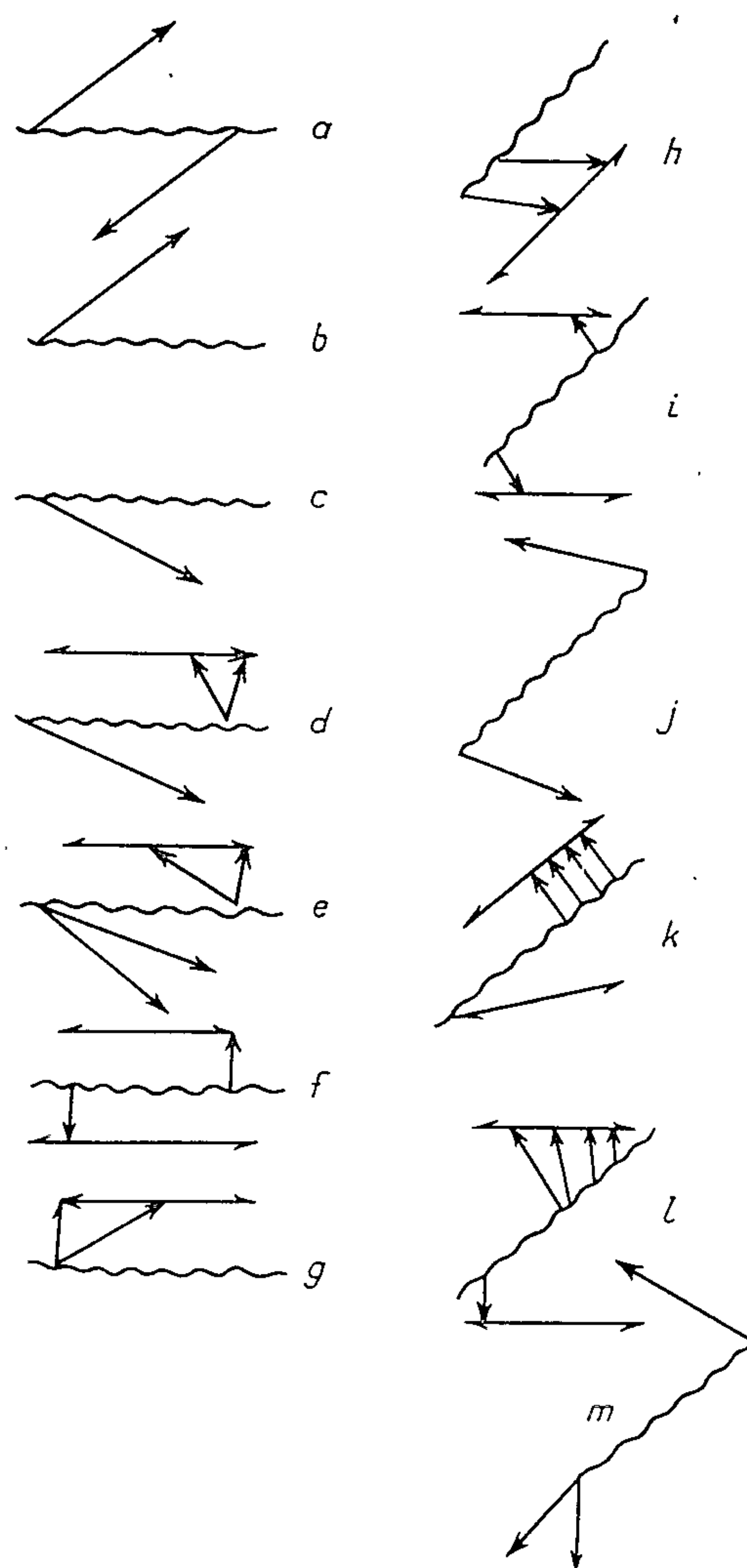


Fig. 2.

Fig. 1. — Dispositif expérimental. E, étuve; R. ruchette; *s*, sortie des abeilles; C, rayon; *p*, languette de cire; L, lampe; *r* et *r'*, résistances; V, glaces.

Fig. 2. — Techniques de torsion de la languette de cire. de *a* à *g*, phase de début; de *h* à *m*, seconde phase. (lignes ondulées) : rayon ou cire gaufrée à tordre; → chaînes primaires; ——— chaînes secondaires.

Dans les chaînes, les ouvrières sont attachées les unes aux autres par les pattes qui sont assez souvent très distendues. Leur corps s'allonge parfois beaucoup sous l'effet de la traction. Enfin, elles se trouvent généralement entre la barre de soutien et la première moitié de la languette. Les chaînes secondaires sont composées d'individus beaucoup plus nom-

breux : elles forment souvent des « rideaux d'Abeilles » parallèles aux languettes de cire, et qui peuvent se répéter de chaque côté sur plusieurs centimètres. Ces rideaux sont souvent en relation les uns avec les autres au moyen de *chaînes tertiaires*. Leur signification nous échappe.

Dans la figure 2, nous avons distingué deux groupes de chaînes primaires parce qu'elles diffèrent assez sensiblement au début et à la fin de l'opération. En général, au début du travail, les chaînes forment des couples à peu près parallèles; assez souvent, toutefois, les Abeilles utilisent d'autres techniques que nous préférons présenter schématiquement dans les figures ci-jointes (*fig.* 2).

Est-il facile de prévoir le sens de la torsion ? D'une façon générale, on peut dire qu'il est aisé de savoir rapidement si la torsion sera dextrogyre ou sénestrogyre par la simple observation des chaînes actives. Ainsi, dans les divers cas cités, nous avons découvert le sens de la torsion 3, 4, 6, 7 et 8 h à l'avance; il ne faut cependant pas méconnaître, qu'au début de leur travail de torsion, les Abeilles présentent un certain nombre d'« hésitations ». Les chaînes des premières heures semblent incoordonnées et même agir en sens opposé. D'autre part, quelques chaînes formées en couples commencent à tordre le rayon dans un sens pendant quelques heures, puis brusquement, adoptent un autre sens qui sera définitif. Donc pour prévoir le sens final de la torsion, il faut observer *la persistance* du sens de la traction des chaînes cirières.

Conclusion. — Nous avons constaté l'emploi, par les Abeilles, de diverses méthodes qu'elles peuvent essayer successivement pour résoudre un problème assez inhabituel. Cet emploi de techniques *non stéréotypées* nous paraît caractéristique des zones supérieures du psychisme animal, quel qu'en puisse être, dans le cas des Abeilles, le mécanisme intime. Il est à rapprocher des retouches dans les techniques de construction, qui ont été étudiées par l'un de nous [1].

(*) Séance du 12 mars 1962.

(1) R. Darchen, *Ann. Abeille*, 3, 1959, p. 193-209.

(*Station de Recherches sur l'Abeille et les Insectes Sociaux, Bures-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

ANATOMIE COMPARÉE. — *Sur la présence du cartilage de Meckel et des os spléniaux et coronoïdes dans certaines espèces de Poissons actuellement vivantes.* Note (*) de Mlle **Yseult Le Danois**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Dans les Poissons vivant actuellement, la présence de spléniaux et de coronoïdes avec persistance du cartilage de Meckel n'avait guère été reconnue que dans *Amia* et dans *Lepidosteus* considérés comme les derniers survivants du stade Holostéen. Nous avions déjà retrouvé des spléniaux et des coronoïdes chez les Orbes épineux (1958) et chez les Coffres (1961) et les avions décrits et figurés. De récentes recherches viennent de nous révéler leur existence dans deux Poissons de l'ordre des Scombres, *Lampris luna* Duhamel et *Lirus ovalis* (Cuvier). Dans ces deux espèces non seulement tous les os du système splénio-coronoïde sont représentés, mais de plus le cartilage de Meckel est nettement distinct. Ainsi les Orbiculates, les Lampridides et les Stromatéides peuvent se placer à côté des Amiides et Lepidosteïdes dans la survivance holostéenne.

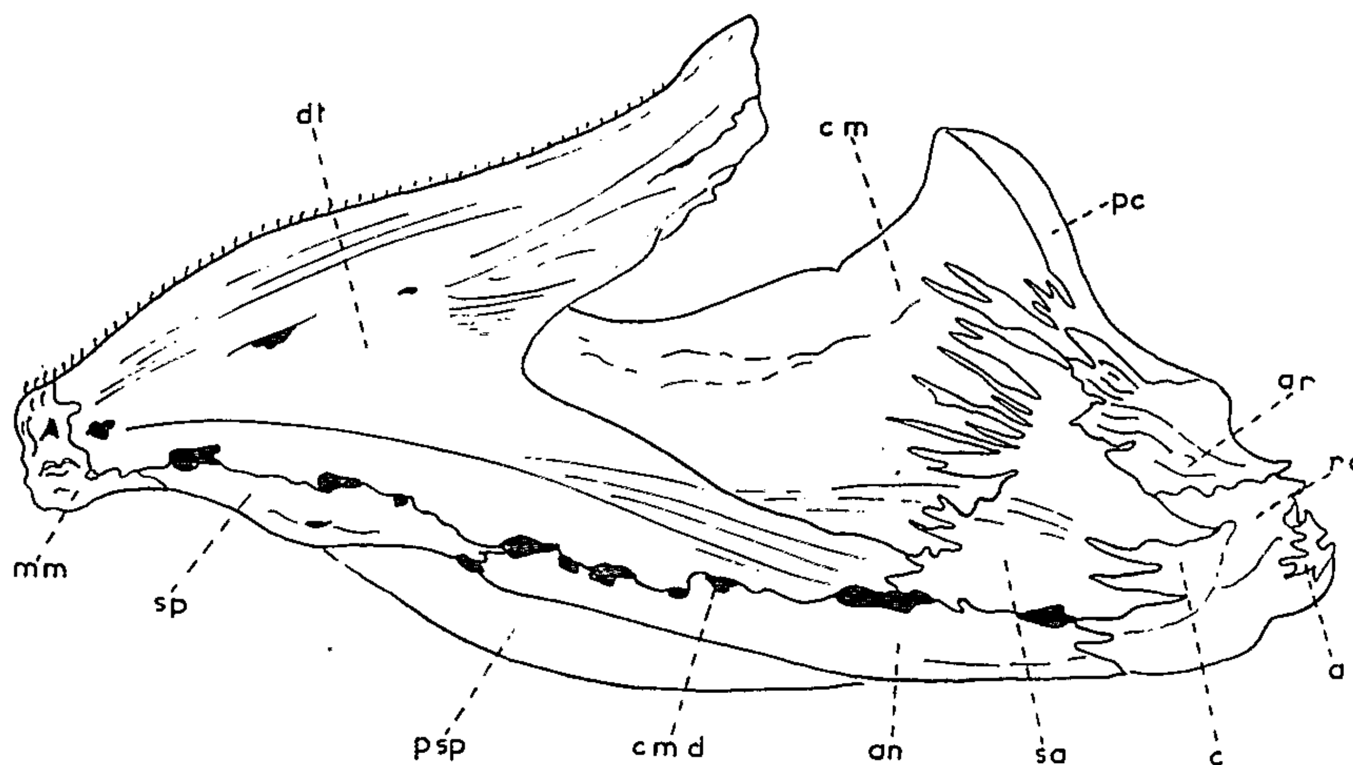


Fig. 1. — Mandibule de *Lirus*, face externe.

La structure de la mandibule de *Lirus* est la plus primitive : sur la symphyse formée par le mentomeckelien viennent s'appuyer à la face externe les dentaires doublés des coronoïdes formant une lame interne; dans la fente entre ces os pénètre le coronomeckelien surbaissé. La série des orifices sensoriels du canal mandibulaire marque la suture entre le dentaire et les spléniaux qui jalonnent le bord ventral de la mâchoire inférieure et sont suivis par l'angulaire; plus en arrière le coronomeckelien présente un processus coronoïde dominant le supraangulaire, et auquel font suite l'articulaire, le rétroarticulaire et les formations enchondrales des osselets de Bridge. Le cartilage de Meckel est une petite tige trans-

parente qui prend naissance sur le supraangulaire et longeant le corono-meckelien s'avance dans la fente entre dentaire et coronoïde. Il est recouvert par le muscle meckelien.

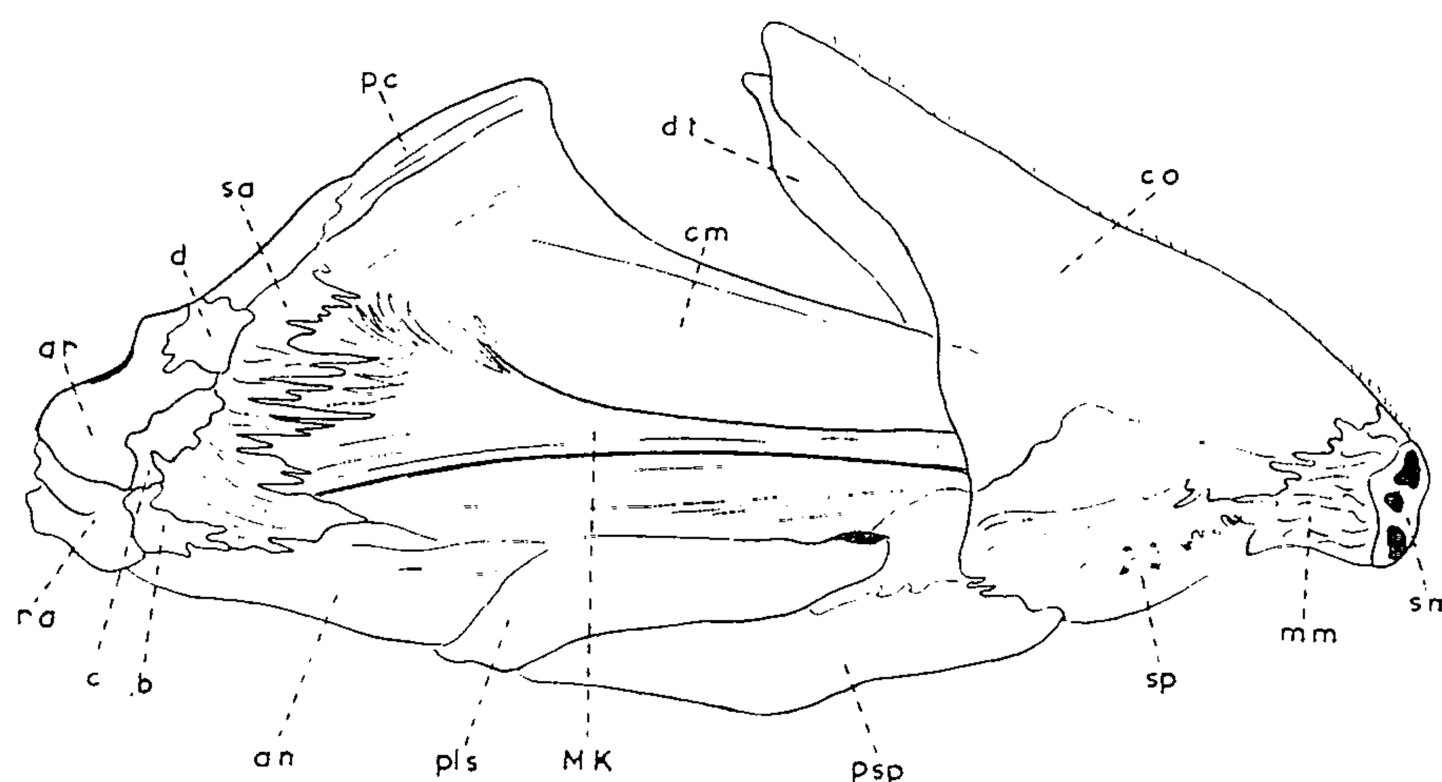


Fig. 2. — Mandibule de *Lirus*, face interne.

Dans la mâchoire inférieure de *Lampris* on rencontre les mêmes os avec une disposition très légèrement différente : à la face externe le coronomeckelien vient s'unir à la jonction du dentaire et du coronoïde par son processus; contre lui s'applique à la face interne une large lame résultant d'une ossification aponévrotique du muscle meckelien, le préarticulaire. Elle domine le cartilage de Meckel en forme de tige aplatie rappelant la structure de celui d'*Amia*.

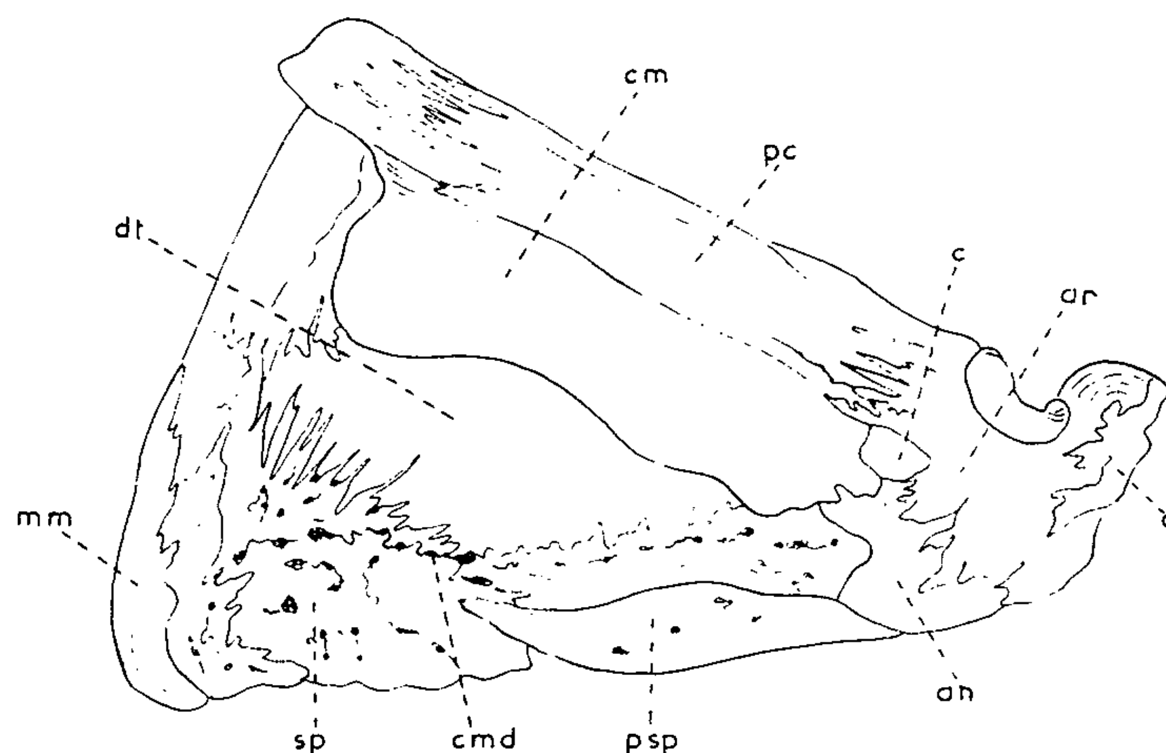


Fig. 3. — Mandibule de *Lampris*, face externe.

En tenant compte de la forme du système spléniocoronoïde dans les Poissons fossiles et actuels, on peut arriver à trois types déterminés par les différences de biologie et d'alimentation :

a. le type *prédateur*, marin ou dulcaquicole, à forte dentition avec allongement des branches de la mandibule et étirement des os en longueur. Ce type se rencontre dans les Pachycormides fossiles et dans les genres actuels *Amia* et *Lepidosteus*. Dans *Aspidorhynchus* le mentomeckelien prolongé en avant forme un bec muni de dents (prédentaire de Zittel). Dans *Amia*, Allis (1897) a décrit des muscles puissants Aω' faisant suite à A 2 et Aω'' continuant A 3. Le cartilage de Meckel est nettement distinct;

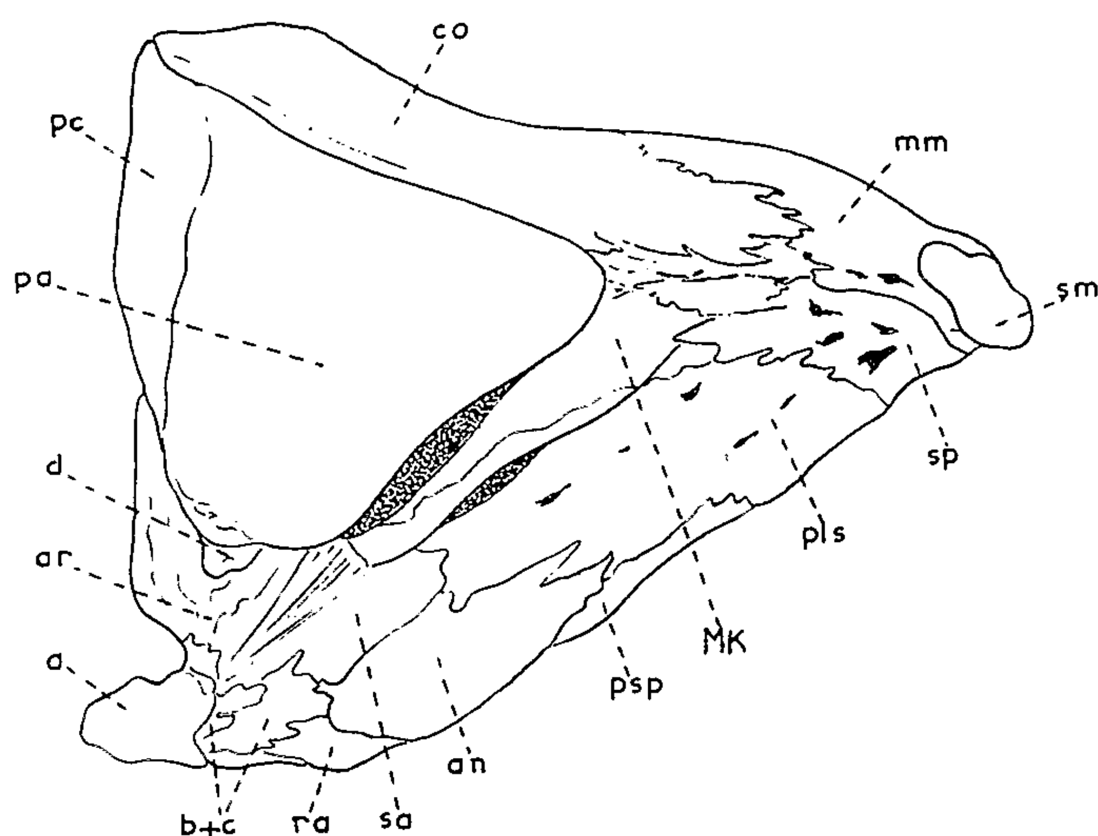


Fig. 4. — Mandibule de *Lampris*, face interne.

(an, angulaire; ar, articulaire; cm, coronomeckelien; cmd, canal mandibulaire; co, coronoïde; dt, dentaire; MK, cartilage de Meckel; mm, mentomeckelien; pa, préarticulaire; pc, processus coronoïde; pls, pleurosplénial; psp, postsplénial; ra, rétroarticulaire; sa, supraangulaire; sm, symphyse mandibulaire; sp, splénial; *a*, *b*, *c*, *d*, formations enchondrales (osselets de Bridge).

b. le type pélagique *mangeur de plankton*; avec une mandibule massive et une dentition faible ou nulle; à ce type appartiennent *Lampris* et *Lirus* décrits ci-dessus. Le genre fossile *Omosoma* présente les mêmes caractères que *Lirus*. Le muscle meckelien correspond à Aω'';

c. le type *broyeur de coraux*; les pleuro- et les post-spléniaux sont relevés entre les branches de la mandibule et constituent un plancher portant des lames masticatrices; le cartilage de Meckel n'est pas visible; pas de muscles spéciaux. Cette structure est celle que nous avons étudiée chez les Orbiculates et correspond à celle des Pycnodontes fossiles.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(*Laboratoire des Pêches d'Outre-mer,*
Muséum National d'Histoire naturelle.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Production de malformations congénitales chez le Rat traité par le glucagon.* Note (*) de M. **Herbert Tuchmann-Duplessis** et Mme **Lucette Mercier-Parot**, présentée par M. Robert Courrier.

Le glucagon présente une certaine activité tératogène chez le Rat. Des doses quotidiennes de 300 µg données les 7e, 8e et 9e jours de la gestation provoquent des anomalies oculaires de type glaucome; des doses de 400 et 500 µg déterminent des microphtalmies, des torsions du squelette axial et des anouries.

Parmi les maladies métaboliques le diabète semble jouer un rôle particulièrement important dans diverses perturbations de la gestation et du développement fœtal. Il est bien établi que les avortements, les morts fœtales et les malformations congénitales sont plus fréquentes, 5 à 10 fois selon les auteurs, chez les femmes diabétiques et prédiabétiques que dans la population générale.

Les raisons de la nocivité du diabète pour le développement fœtal restent encore obscures. Les observations expérimentales n'ont pas fourni une explication des données cliniques.

Au cours de nombreuses expériences dans lesquelles des états diabétiques furent réalisés chez le Rat soit par administration d'alloxane, soit par résection de la majeure partie du pancréas, des malformations congénitales n'ont été observées que très rarement et de façon inconstante. Par surcroît, l'interprétation de ces expériences s'avère difficile car ces procédés très choquants déterminent une forte mortalité maternelle.

Ces considérations nous ont incité à aborder l'étude des répercussions de l'hyperglycémie maternelle sur la gestation et le développement fœtal, en employant une hormone hyperglycémiante, le glucagon. Cette hormone, extraite du pancréas, qui a pu être obtenue à l'état pur, détermine une hyperglycémie rapide par suite d'une mobilisation du glycogène hépatique et de sa transformation en glucose.

Les expériences rapportées ici ont porté sur des rattes Wistar primipares âgées de 4 mois, pesant en moyenne 200 à 210 g. Elles ont été maintenues à une température de 20°, alimentées au moyen de comprimés du commerce, supplémentés de verdure et de déchets de viande. L'évolution de la gestation a été suivie au moyen de pesées et de frottis vaginaux quotidiens. La découverte des spermatozoïdes est considérée comme le premier jour de la gestation. Le glucagon, en solution aqueuse, a été administré en deux injections intramusculaires, espacées de 5 h, les 7e, 8e et 9e jours de la gestation. Pour chaque lot les doses quotidiennes ont été respectivement de 300, 400 et 500 µg. Ce traitement a été bien supporté, aucun animal n'a succombé.

Sur 15 rattes, traitées à raison de 300 µg par jour, une seule avorta et les autres donnèrent 142 fœtus et 5 nodules de résorption. Si le nombre moyen des fœtus par portée est identique à celui des témoins, leur taille est assez variable et 22 % ont un poids inférieur à la normale. Aucune anomalie évidente apparaissait à l'examen macroscopique, toutefois chez un certain nombre de fœtus les globes oculaires étaient légèrement saillants.

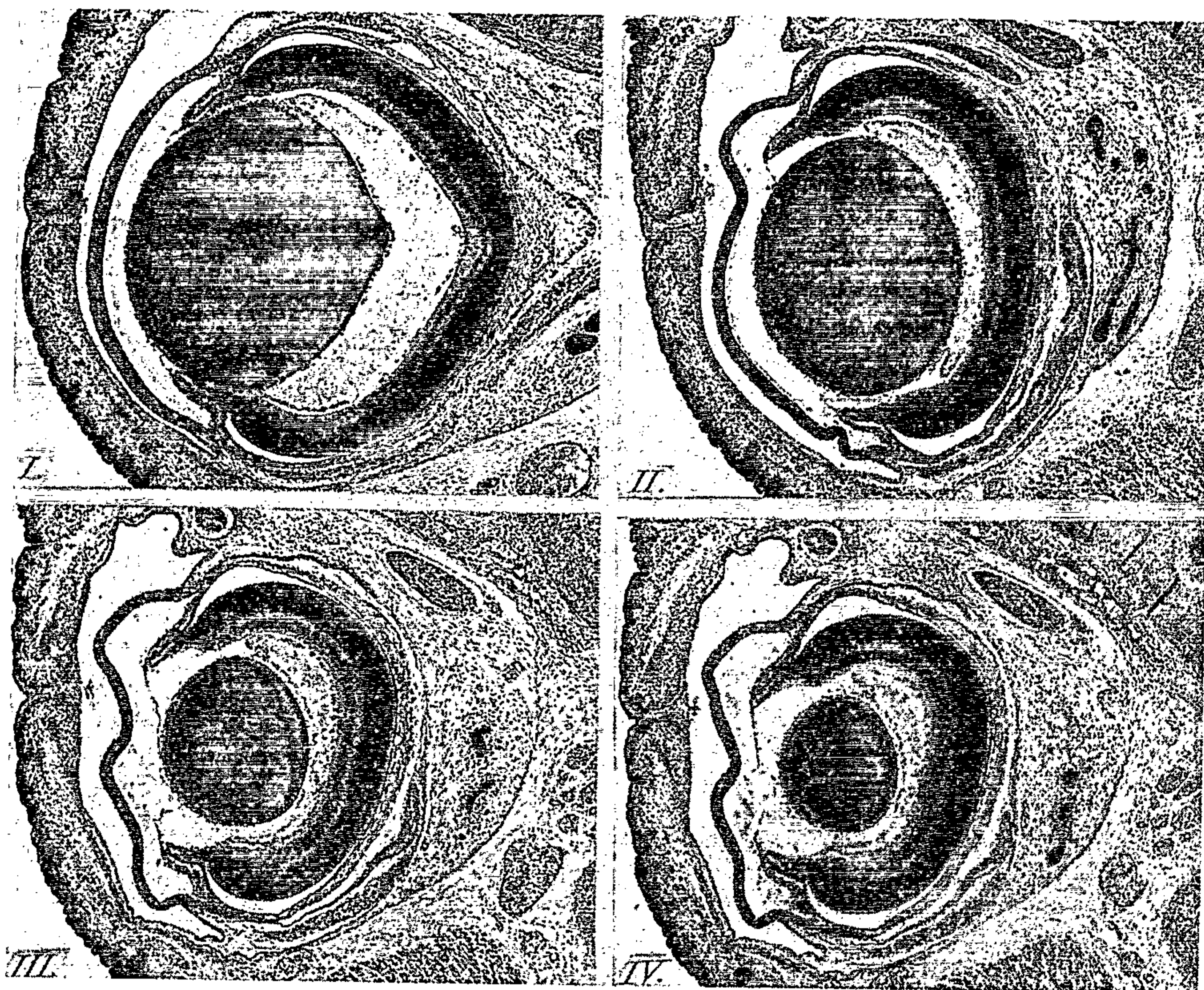


Fig. 1. — Yeux de fœtus de 20 jours.

1, témoin avec cornée régulièrement bombée;
2, 3 et 4, yeux de fœtus prélevés sur des rattes traitées par 300 µg de glucagon par jour. Cornée à disposition irrégulière, plus ou moins festonnée.

Des coupes sériées de la tête révélèrent que ces saillies correspondaient à des malformations oculaires uni ou bilatérales. La cornée, au lieu d'être régulièrement bombée est plus ou moins festonnée et éloignée du cristallin (*fig.* 1). Cette disposition semble due à l'augmentation du liquide de la chambre antérieure de l'œil, elle rappelle les anomalies de type glaucome obtenues par Ancel (1) chez le Poulet après refroidissement de l'œuf. Nous n'avons par contre pas observé jusqu'à maintenant de cataractes, comme l'a signalé Scaglione (2) chez des fœtus de rats dont les mères avaient été traitées par du glucagon.

L'action tératogène du glucagon est encore plus évidente chez les fœtus de 15 autres rattes, traitées à raison de 400 ou de 500 μg par jour. Le nombre moyen des fœtus par portée est réduit de 20 %, leur taille est hétérogène, beaucoup sont petits. De plus 8 % de ces fœtus présentent des malformations importantes : microphtalmies plus ou moins accentuées, torsions du squelette axial, anourie. En plus de ces anomalies on note des œdèmes généralisés ou localisés (*fig.* 2).



Fig. 2. — Fœtus de 20 jours prélevé sur une femelle traitée par 500 μg de glucagon, torsion anormale de l'extrémité inférieure, absence de queue et œdème d'une patte postérieure.

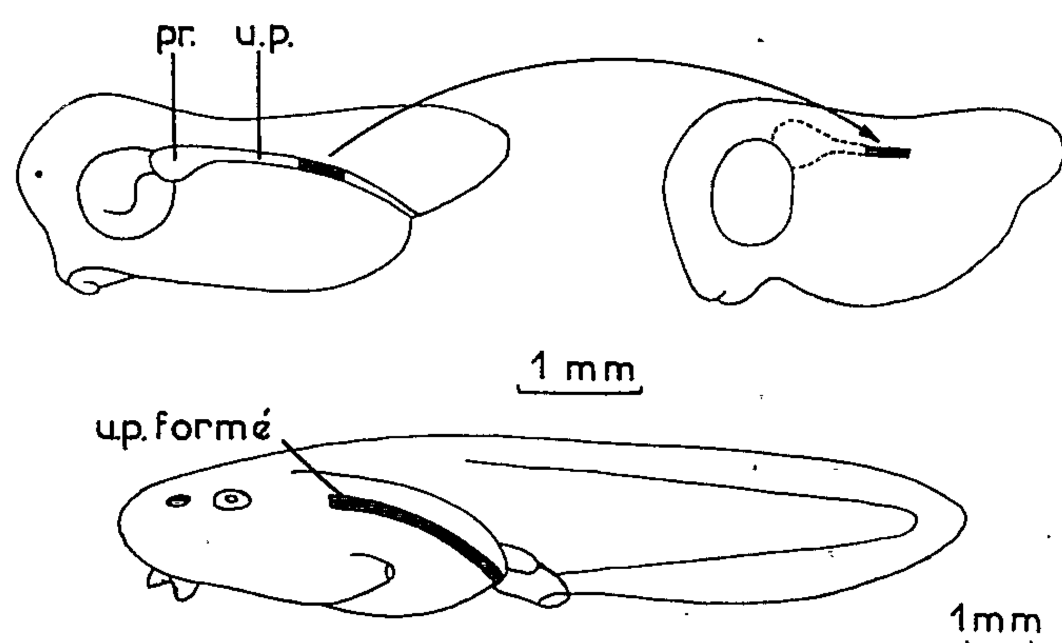
Ces résultats, s'ils permettent d'affirmer le pouvoir tératogène du glucagon chez le Rat n'impliquent cependant pas que cette action est directement liée à l'hyperglycémie temporaire. Il est possible qu'elle dépende d'une autre modification métabolique concomittante.

(*) Séance du 26 mars 1962.
(1) P. ANCEL et S. CALAME, *Rev. franç. Études Clin. et Biol.*, 4, 1959, p. 825.
(2) S. SCAGLIONE, *Folia Hered. et Pathol.*, 9, 1960, p. 143.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté de Médecine, Paris.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Les cellules de l'uretère primaire fonctionnel sont aptes à subir une deuxième migration; démonstration expérimentale chez le Crapaud commun* Bufo bufo *L.* Note (*) de MM. **Roger Cambar** et **Jean-Daniel Gipouloux**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La migration des cellules du blastème urétéral en direction postérieure, au cours de l'édification de l'uretère primaire, est liée à l'existence de facteurs stimulants situés sur la « voie » que doivent nécessairement parcourir ces cellules. Ainsi, une portion antérieure du blastème (que sa situation dans celui-ci destine normalement à une courte migration) peut édifier, à elle seule, un uretère primaire normal, pourvu qu'elle soit placée sur une « voie vierge », c'est-à-dire dont les substances stimulant la migration n'ont pas été épuisées par un premier passage des cellules du blastème [Gipouloux et Cambar, 1961 (1)].



En haut: schéma de l'opération. pr.: pronéphros, u.p.: uretère primaire.
En bas: résultat, 15 jours après l'opération.

Après une première et complète migration, les cellules de l'uretère primaire, totalement édifié, sont-elles encore réactives à l'action de ces substances spéciales, et aptes à subir une nouvelle migration ? La réponse doit fournir des éléments utiles à l'étude de la migration normale. En effet, la migration échelonnée des diverses cellules du blastème urétéral est-elle limitée uniquement par la disparition des facteurs favorisant la migration, ou par la perte des possibilités de migration des cellules blastématiques ?

La réponse expérimentale peut être donnée en transportant, sur une voie présomptive « vierge », une portion d'uretère primaire totalement édifié, même fonctionnel.

Matériel et méthodes. — Les opérations sont effectuées chez des embryons de Crapaud commun (*Bufo bufo* L.) (2). On pratique d'abord l'ablation unilatérale des blastèmes du pronéphros et de l'uretère primaire chez un jeune embryon (stade III_1, longueur : 3,5 mm). D'autre part, chez un embryon plus âgé (stade III_3, longueur : 4 mm), on prélève un fragment d'uretère primaire de longueur correspondant à celle du blastème enlevé au premier embryon, puis on greffe ce fragment à l'emplacement du blastème extirpé (*voir* schéma de l'opération).

Résultats. — Deux jours après la cicatrisation, un massif cellulaire se forme à chaque extrémité du greffon; il est constitué d'une quarantaine de cellules, et sa longueur est d'environ 60 μ. En outre, la lumière du greffon est partiellement obstruée par les débris des cellules lésées lors de son prélèvement.

Au cours des 3e, 4e et 5e jours qui suivent l'opération, un cordon cellulaire se développe à l'emplacement normal de l'uretère, depuis l'extrémité postérieure du greffon jusqu'au rectum. Le nombre des cellules de ce cordon est approximativement le même que celui des cellules qui constituaient le bouchon postérieur du greffon déjà décrit. Dix jours après l'opération, le cordon cellulaire néoformé montre les premiers signes de différenciation : disposition rayonnée de ses cellules autour d'une lumière encore virtuelle (structure « prétubulaire »). En outre, les cellules se multiplient activement. Ce cordon à structure prétubulaire est normalement inducteur à l'égard du blastème mésonéphrogène adjacent, et, 15 jours plus tard, il devient perméable au liquide filtré par les premières unités mésonéphrétiques. Dès lors, il acquiert la structure typique de l'uretère primaire et draine le liquide filtré par le jeune mésonéphros.

Ainsi, les cellules de l'uretère primaire, déjà engagées dans la différenciation urétérale, si elles sont placées expérimentalement au contact d'un terrain « vierge » (favorable à la croissance normale du blastème de l'uretère primaire), subissent d'abord une dédifférenciation accentuée (formation du bouchon cellulaire postérieur du greffon). Dans ce nouvel état, qui seul permet leur migration, elles subissent une seconde migration. Leur quiescence, qui eut été définitive sans l'opération, n'était donc qu'un état d'équilibre réalisé par les diverses forces de cohésion rendant ces cellules fermement contiguës au sein d'une structure tubulaire. Cet équilibre peut être temporairement rompu puisqu'elles édifient une seconde fois, à elles seules et par mouvements individuels, un cordon urétéral normal. Le comptage des cellules du bouchon et celles du cordon ne laisse aucun doute à cet égard. Notons que l'uretère primaire néoformé possède les mêmes caractères que celui normalement édifié chez un embryon témoin.

Il est donc prouvé qu'à l'issue de l'édification normale de l'uretère primaire, les cellules urétérales conservent intactes leurs potentialités de migration, et leur réactivité aux facteurs qui avaient dirigé leur premier déplacement. De nouvelles recherches fixeront la durée limite de cette réactivité.

En conséquence, lors de l'édification de l'uretère primaire, la migration des cellules blastématiques s'arrête non du fait de la perte du pouvoir de migration de ces cellules, mais bien uniquement à cause de la disparition des facteurs favorisant la migration, et issus des cellules bordant la « voie » normale de l'uretère primaire.

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3643.

(2) *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 90, (2), 1956, p. 198-217.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

PHYSIOLOGIE. — *Étude comparative de l'action de la cystéine, du glutathion et de l'acide lipoïque, sur la consommation d'oxygène de divers tissus.* Note (*) de Mme **Anne-Marie de Recondo** (1), transmise par M. Maurice Fontaine.

L'augmentation de la respiration des tissus hépatiques et rénaux, entraînée par de faibles concentrations du milieu en cystéine, est tout à fait comparable à celle provoquée par des doses équivalentes de glutathion ou d'acide lipoïque. L'iodoacétamide, inhibiteur spécifique des groupements —SH, bloque l'action de ces trois corps.

Dans une Note précédente (2) nous avons montré qu'à des doses allant de 0,066 à 5 μ moles, la cystéine augmente nettement, chez le Rat, la consommation d'oxygène des tissus hépatiques et rénaux, que l'étude soit faite sur des coupes ou sur des homogénats. Le pourcentage d'augmentation du Q_{O_2} varie d'une façon complexe en fonction de la concentration de cystéine, mais pour les doses comprises entre 0,66 et 0,066 μmoles, il est relativement constant, ce qui suggère que la cystéine n'est pas uniquement utilisée comme substrat, mais qu'elle a un effet catalytique. Nous avons voulu vérifier si cette action était due à la présence de groupements —SH. Pour cela, nous avons examiné dans des conditions analogues l'influence d'autres systèmes présentant des groupes sulfhydryles : le glutathion et l'acide lipoïque, en présence ou non d'iodoacétamide, inhibiteur spécifique de l'action de tels groupements.

Technique. — La technique utilisée a été décrite dans notre précédent travail. Dans les recherches présentées ici nous avons abandonné l'étude des homogénats estimant que la consommation d'oxygène des coupes était l'image la plus fidèle des échanges respiratoires *in vivo*. Nous avons utilisé l'acide α-lipoïque et l'iodoacétamide fournis par la Nutritional Biochemicals Corporation.

Toutes nos solutions ont été faites extemporanément dans du milieu de Tyrode et soigneusement amenées à pH 7 avec de la soude *n*/10. Les doses indiquées sont celles ajoutées au milieu d'incubation dont le volume final était de 3,2 ml.

Résultats. — Le tableau I groupe les résultats obtenus antérieurement avec la cystéine sur des rats de souche WAG, et ceux obtenus dans cette série d'expériences avec l'acide lipoïque et le glutathion sur des rats de même souche, de même sexe, et approximativement du même âge. On peut constater la similitude des résultats obtenus avec ces trois corps. Il faut noter cependant qu'au niveau du foie, le glutathion a une action plus irrégulière et légèrement plus faible que la cystéine et l'acide lipoïque.

TABLEAU I.

Action de la cystéine, de l'acide lipoïque et du glutathion sur la consommation d'oxigène de coupes de foie et de rein.

Foie.				Rein.			
	Milieu Tyrode + Cystéine.				Milieu Tyrode + Cystéine.		
Milieu Tyrode.	5 µmoles.	0,66 µmoles.	0,33 µmoles.	Milieu Tyrode.	5 µmoles.	0,66 µmoles.	0,33 µmoles.
2,81±0,08	4,34±0,30	3,41±0,17	3,17±0,13	7,26±0,19	10,47±1,03	9,29±0,22	7,92±0,33
$n=28$	$n=13$	$n=14$	$n=16$	$n=30$	$n=9$	$n=7$	$n=12$
	$\overline{m}\Delta\%=61$	$\overline{m}\Delta\%=28$	$\overline{m}\Delta\%=18$		$\overline{m}\Delta\%=31$	$\overline{m}\Delta\%=20$	$\overline{m}\Delta\%=14$
	Milieu Tyrode + Acide lipoïque.				Milieu Tyrode + Acide lipoïque.		
	5 µmoles.	0,66 µmoles.	0,33 µmoles.		5 µmoles.	0,66µ moles.	0,33 µmoles.
3,00±0,08	4,38±0,10	3,93±0,16	3,88±0,20	7,53±0,17	8,99±0,38	10,17±0,47	8,90±0,36
$n=29$	$n=14$	$n=13$	$n=9$	$n=28$	$n=11$	$n=12$	$n=10$
	$\overline{m}\Delta\%=55$	$\overline{m}\Delta\%=23$	$\overline{m}\Delta\%=17$		$\overline{m}\Delta\%=27$	$\overline{m}\Delta\%=29$	$\overline{m}\Delta\%=10$
	Milieu Tyrode + Glutathion.				Milieu Tyrode + Glutathion.		
	5 µmoles.	0,66 µmoles.	0,33 µmoles.		5 µmoles.	0,66 µmoles.	0,33 µmoles.
3,05±0,08	3,84±0,22	3,46±0,14	3,45±0,09	7,60±0,18	11,27±0,41	9,19±0,34	8,37±0,21
$n=24$	$n=17$	$n=13$	$n=9$	$n=28$	$n=17$	$n=14$	$n=17$
	$\overline{m}\Delta\%=26$	$\overline{m}\Delta\%=13$	$\overline{m}\Delta\%=14$		$\overline{m}\Delta\%=30$	$\overline{m}\Delta\%=19$	$\overline{m}\Delta\%=13$

Les résultats sont exprimés en microlitres d'oxigène consommés par milligramme de poids sec et par 20 mn.
$\overline{m}\Delta\%$, moyenne des augmentations en pour-cent, calculées pour chaque expérience, par rapport à la moyenne des témoins.
n, nombre de résultats expérimentaux.
Les différences entre les moyennes sont toujours significatives.

TABLEAU II.

Inhibition par l'iodoacétamide de l'action de la cystéine, du glutathion et de l'acide lipoïque.

Foie			Rein.		
Tyrode.	Tyrode + Cystéine.	Tyrode + Cystéine + IA.	Tyrode.	Tyrode + Cystéine.	Tyrode + Cystéine + IA.
2,94±0,20	4,03±0,18	2,97±0,13	7,57±0,28	10,75±0,39	6,73±0,34
$n=7$	$n=8$	$n=8$	$n=7$	$n=6$	$n=6$
	Tyrode + Acide lipoïque.	Tyrode + Acide lipoïque + IA.		Tyrode + Acide lipoïque.	Tyrode + Acide lipoïque + IA.
2,99±0,11	4,36±0,20	2,80±0,14	7,16±0,38	8,70±0,40	4,86±0,36
$n=9$	$n=10$	$n=10$	$n=7$	$n=8$	$n=8$
	Tyrode + Glutathion.	Tyrode + Glutathion + IA.		Tyrode + Glutathion.	Tyrode + Glutathion. + IA.
3,00±0,07	3,36±0,05	2,93±0,14	7,83±0,16	10,62±0,30	7,19±0,24
$n=19$	$n=17$	$n=17$	$n=18$	$n=19$	$n=18$

IA, iodoacétamide.
Nous avons utilisé l'iodoacétamide ainsi que la cystéine, l'acide lipoïque et le glutathion à la dose de 5 µmoles pour un volume final de 3,2 ml.

Le tableau II permet de voir l'effet inhibiteur de l'iodoacétamide sur l'augmentation de Q_{O_2} entraînée par les trois corps étudiés. Mais là encore, nous devons remarquer que, dans de rares cas (2 sur 10), l'iodoacétamide ne bloque pas l'action du glutathion sur le foie, alors qu'elle est toujours très active au niveau du rein. Ces légères différences sont dues, à notre avis, au caractère complexe de l'action catalytique du glutathion au niveau du tissu hépatique [3].

Quoi qu'il en soit, il nous semble légitime de conclure de nos résultats numériques que l'action catalytique de la cystéine sur les échanges respiratoires des tissus hépatiques et rénaux est bien due à ses groupements —SH.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) Ce travail a été effectué avec la collaboration technique de Mlle M. Hardy.

(2) A. M. de Recondo, A. Jacob et M. C. Gorensky, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3336.

(3) Un léger changement de régime (augmentation de la teneur en vitamine B_{12}) atténue l'action de ces trois corps et, en particulier, celle du glutathion. Nous rapprochons ce fait de la diminution du glutathion hépatique et des groupements —SH dans le sang, constatée lors des carences en vitamine B_{12} (H. R. V. Arnstein, *IVth International Congress of Biochemistry*, Symposium no 11, Vienne, 1958).

(*Centre de Recherches sur la Cellule normale et cancéreuse, C. N. R. S., Villejuif.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Administration d'extraits hypothalamiques à l'hypophyse de Rat* in vitro, *dans le but d'en contrôler la sécrétion de prolactine.* Note (*) de M. **Jean-Lambert Pasteels**, présentée par M. Robert Courrier.

Au 10e jour de culture d'hypophyses de Rat *in vitro*, alors que la sécrétion de prolactine est bien établie, un extrait aqueux d'hypothalamus est capable d'inhiber cette sécrétion de manière hautement significative. Par contre, un extrait témoin, pratiqué à partir de cortex cérébral, ne possède pas cette propriété. Les cellules érythrosinophiles, auxquelles nous attribuons la sécrétion de la prolactine, sont moins riches en grains de sécrétion en présence d'extrait hypothalamique qu'au contact d'extrait cortical.

Dans les conditions que nous utilisons pour cultiver l'hypophyse de Rat *in vitro*, la glande manifeste une croissance épithéliale importante. Les éléments qui la composent présentent tous les caractères des cellules à prolactine (1). Ils sécrètent des quantités appréciables de cette hormone, et la sécrétion de prolactine croît au fur et à mesure que la culture se prolonge, ce qui démontre qu'il s'agit bien d'une propriété autonome de l'antéhypophyse (2). L'autonomie de la sécrétion de prolactine *in vitro* a été démontrée également par Nicoll et Meites (3), (4).

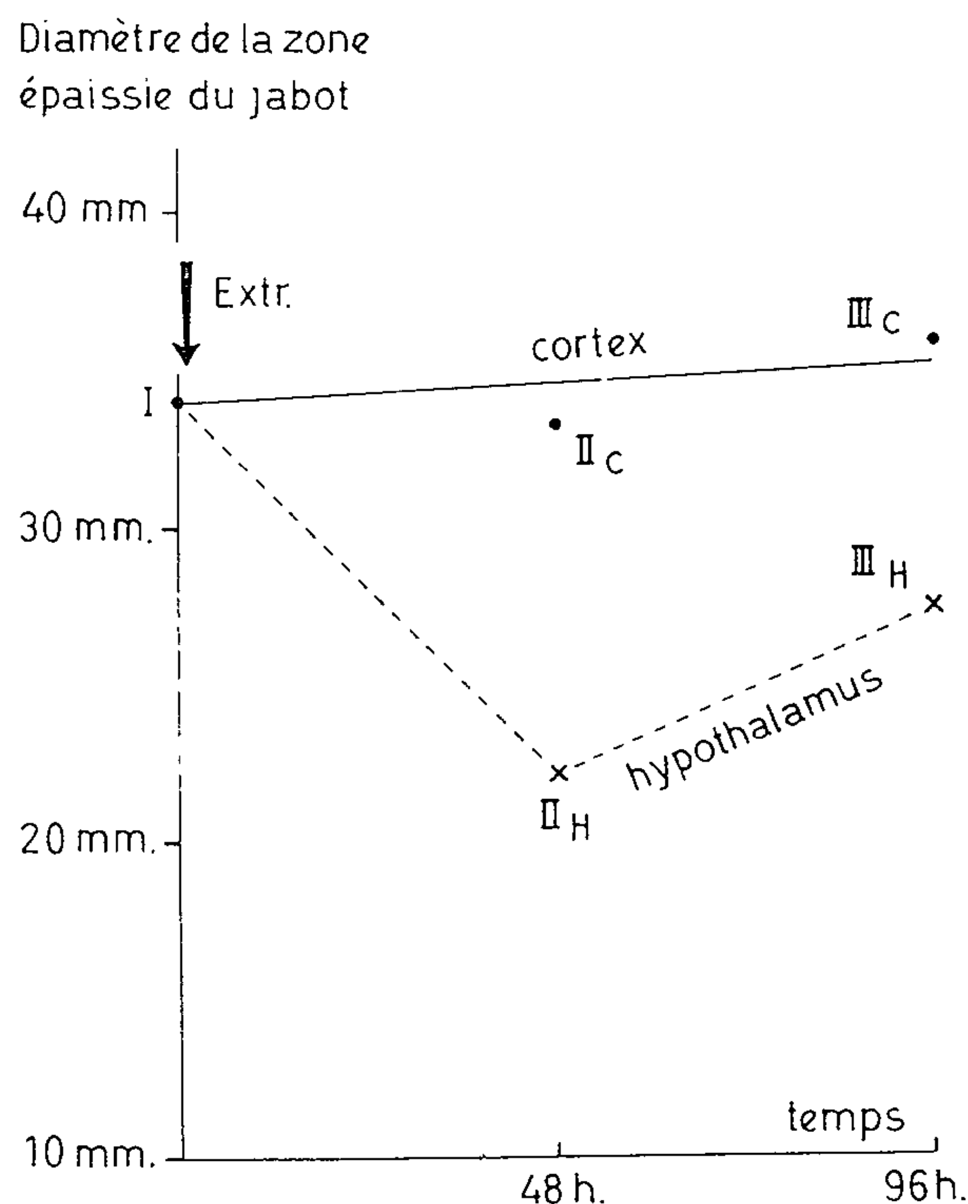
En outre, pour vérifier la nature du contrôle que l'hypothalamus exerce sur cette sécrétion, nous avons eu recours à des cultures combinées : en associant les explants d'antéhypophyse, soit à des fragments d'éminence médiane, soit, comme témoin, à des fragments de cortex cérébral. Nous avons observé ainsi que l'hypothalamus possède la propriété d'inhiber la sécrétion de prolactine (5). Pour confirmer ce résultat, et pour démontrer de manière plus décisive la nature neurohormonale du mécanisme mis en jeu, nous avons eu recours cette fois à des *extraits* d'hypothalamus.

L'hypophyse de quatre rats mâles de 3 mois ± 15 jours a été cultivée pendant 9 jours selon la technique que nous avons déjà eu l'occasion de décrire (1), (2), (5). A ce stade, le milieu de culture initial (sérum, 25 %; extrait embryonnaire, 5 %; milieu de tyrode, 70 %) a été remplacé par un milieu identique, mais où un extrait, soit de cortex soit d'hypothalamus, a été substitué à l'extrait d'embryon et à la solution de tyrode. (Le tissu nerveux est prélevé aseptiquement chez trois rats mâles de trois mois et broyé au contact de tyrode. L'ensemble est ensuite centrifugé, et le liquide surnageant seul est utilisé.)

Nous avons mesuré la sécrétion de prolactine, à la même concentration, pendant les 48 h qui précèdent l'administration d'extrait de tissu nerveux (I), pendant les 48 h qui suivent (II H et C) et enfin, après avoir renouvelé le milieu à base d'extrait en utilisant celui qui était déjà préparé, pendant les 48 h suivantes (III H et C). Cette dernière série de mesures nous permet de vérifier si l'extrait hypothalamique conserve son activité

deux jours après sa préparation. Chaque série de mesures a été effectuée sur six jabots de pigeons.

Au stade initial, le diamètre moyen de la zone épaissie du jabot mesure 34 ± 3,3 mm 48 h après l'administration de l'extrait, la sécrétion diminue considérablement en présence d'extrait d'hypothalamus : 22,17 ± 2,10 mm; par contre, l'extrait de cortex cérébral n'a aucune activité inhibitrice : 33,33 ± 1,89 mm. Enfin, les résultats enregistrés dans les 48 h qui suivent confirment les précédents (27,5 ± 2,56 mm avec extrait hypothalamique; 36 ± 2,79 mm avec extrait cortical).



L'analyse de variance ne nous permet de déceler aucun effet de l'extrait cortical, comparé au stade initial ($F < 0,1$). Par contre, l'extrait hypothalamique exerce un effet inhibiteur très hautement significatif (probabilité : 1 ‰). Enfin, les différences mesurées entre les 48 h qui succèdent immédiatement à l'administration de l'extrait et celles qui suivent ne sont pas significatives. Meites et coll. ont obtenu des résultats semblables [6].

Après 6 jours de traitement aux extraits de tissu nerveux, nous avons soumis les cultures à l'examen histologique [7]. Les cellules à prolactine, qui constituent exclusivement la croissance périphérique, présentent des granulations érythrosinophiles nettement moins abondantes dans les cultures en présence d'extrait hypothalamique que dans les cultures témoins. Toutefois, la croissance et la vitalité de ces cultures n'ont en rien diminué.

Ces résultats nous permettent donc d'affirmer, sur la base d'arguments nouveaux, que l'hypophyse sécrète de la prolactine de façon autonome *in vitro* et que l'hypothalamus inhibe normalement cette secrétion par voie neurohormonale. Soulignons le fait que les extraits hypothalamiques que nous avons administrés, sont des extraits globaux, et non des préparations purifiées, comme celles qui ont permis à Guillemin et coll. (8) d'identifier le médiateur contrôlant la fonction corticotrope. L'identification du médiateur modérant la sécrétion de prolactine reste à réaliser.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) J. L. Pasteels et J. Mulnard, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1985.
(2) J. L. Pasteels, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2140.
(3) J. Meites, R. H. Kahn et C. S. Nicoll, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 108, 1961, p. 440.
(4) C. S. Nicoll et J. Meites, *Endocrinology*, 70, 1962, p. 272.
(5) J. L. Pasteels, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 3074.
(6) J. Meites, Communication personnelle.
(7) J. L. Pasteels et M. Herlant, *Z. Zellforsch.*, 56, 1962, p. 20.
(8) R. Guillemin, W. R. Hearn, W. R. Cheek et D. E. Housholder, *Endocrinology*, 60, 1957, p. 488.

(*Laboratoire d'Histologie, Faculté de Médecine, 97, rue aux Laines, Bruxelles.*)

NUTRITION. — *Le métabolisme de la riboflavine chez la Poule pondeuse en régime équilibré ou carencé.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Blum** et **Raymond Jacquot** [1], présentée par M. Robert Courrier.

Le mécanisme du transfert de la riboflavine à l'œuf diffère selon qu'il s'agit du vitellus ou de l'albumen. L'avitaminose B_2 a une répercussion plus précoce et plus intense sur les organes et les produits de la ponte que sur le tissu hépatique.

Une première étude a porté sur les facteurs conditionnant la teneur de l'œuf en riboflavine chez des poules Rhode x Wyandotte maintenues au même régime complet et équilibré. Ces teneurs présentent de grandes variations qui sont essentiellement fonction des aptitudes propres de chaque poule, sans qu'intervienne la période de ponte, en dehors du mois terminal, et la place de l'œuf dans la séquence. Des analyses effectuées après ovariectomie partielle montrent la constance des concentrations de riboflavine dans les ovocytes d'une même grappe ovarienne : le transfert de la riboflavine au vitellus constitue donc un processus continu et le total vitaminique d'un ovocyte, blanc ou jaune, est fonction de sa masse et non de différences dans les teneurs relatives [2]. En règle générale, les ovocytes sont plus riches en vitamine B_2 que le tissu ovarien.

La totalité de la riboflavine du blanc d'œuf provient directement du magnum qui représente un organe de réserve à peine moins riche que le foie. Ces réserves sont localisées selon un gradient et leur importance diminue quand on passe de la partie antérieure à la partie postérieure du magnum : de 7 µg environ par centimètre d'organe à 4 µg. En règle générale, le magnum est toujours plus riche en riboflavine que l'albumen.

Dans un second essai, deux lots de 20 poules pondeuses ont été placés à un régime semi-synthétique (15 % de protéines sous forme de gluten) dont le taux de riboflavine variait de 10 mg/kg dans le lot témoin à 0,4 mg dans le lot carencé. A notre connaissance, jamais une déficience aussi sévère n'avait été imposée à la poule pondeuse. Les effets de la carence sont les suivants :

— La masse hépatique diminue considérablement alors que la teneur en riboflavine par gramme de foie frais varie moins : au 32e jour de carence le poids moyen des foies dans le lot carencé est de 32 g contre 70 g dans le lot témoin (différence : 54 %); les taux de riboflavine sont de 8 µg par gramme frais dans le lot carencé et de 11 µg dans le lot témoin (différence : 27 %).

— La ponte diminue avant de s'arrêter chez tous les animaux dès le 24e jour de carence.

— La grappe ovarienne réagit plus fortement à la carence que le foie : au 32e jour les poids moyens sont de 9 g dans le lot carencé et de 36 g dans le lot témoin (différence : 75 %); la teneur en riboflavine suit une évolution

parallèle : 0,8 μg par gramme frais dans le lot carencé contre 2,4 μg dans le lot témoin (différence : 67 %). Alors que l'avitaminose touche peu la concentration de la riboflavine hépatique, elle provoque un effondrement de la concentration ovarienne.

— Le vitellus est très sensible à la carence : en 10 jours son contenu en riboflavine baisse de 70 % alors qu'à ce moment les réserves hépatiques sont à peine diminuées. Puis la chute s'accentue encore : la teneur tombe à 0,6 μg par gramme frais au 32e jour contre 3 μg par gramme frais chez les témoins (différence : 80 %).

— L'albumen est également plus atteint que le tissu hépatique surtout dans les derniers temps de la carence. Les teneurs en riboflavine sont de 0,2 μg par gramme frais dans le lot carencé contre 2,6 μg dans le lot témoin (différence : 92 %).

Bien que ne pouvant rapporter ici l'ensemble détaillé des résultats expérimentaux qui paraîtra par ailleurs ([3]), des conclusions générales découlent des faits succinctement présentés.

Le transfert de la riboflavine obéit à un mécanisme distinct selon qu'il s'agit du vitellus ou de l'albumen. Dans le premier cas, la vitamine se concentre dans les ovocytes à partir du tissu ovarien. Dans le second, la vitamine se dilue dans l'albumen aux dépens des réserves du magnum.

En cas d'insuffisance d'apport de riboflavine, une partie seulement des réserves hépatiques est mobilisable pour l'ovogenèse (50 % environ). Cette fraction épuisée, le foie devient très avare de sa riboflavine ; la teneur des œufs baisse considérablement, puis la ponte cesse. A ce point de vue, la ponte n'est pas un phénomène prioritaire, l'organisme maternel ne lui cède de la riboflavine que dans la mesure où ce prélèvement ne nuit pas à son propre équilibre nutritionnel.

De même, lorsqu'on lui fournit à nouveau de la vitamine B_2, la poule carencée restaure en premier ses réserves hépatiques bien avant que reprenne l'activité ovarienne.

Le comportement de la poule pondeuse est à rapprocher de celui de la Ratte gravide. Au cours de la gestation, la déficience de riboflavine atteint en premier lieu le fœtus alors même que la mère ne présente aucun signe clinique d'avitaminose ([4]), ([5]).

De même, c'est la grappe ovarienne qui réagit de la façon la plus précoce et la plus intense à l'avitaminose B_2.

(*) Séance du 19 mars 1962.

([1]) Avec la collaboration d'Isabelle Macaire.

([2]) J. C. Blum, C. Calet et R. Jacquot, *Ann. Biol. Anim. Bioch. Biophys.*, 1, 1961, p. 311-316.

([3]) J. C. Blum, *Ann. Biol. Anim. Bioch. Biophys.*, 1962 (sous presse).

([4]) R. Jacquot, *Ann. Nutrit. Aliment.*, 7, 1953, p. 39-57.

([5]) G. Bourdel, R. Jacquot, M. Klein et G. Mayer, *Ann. Nutrit. Aliment.*, 15, 1961, p. 337-383.

(*Centre de Recherches sur la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Fonctions de la* pars intercerebralis *chez* Locuste migratoria *L.* Note (*) de M. **Adrien Girardie**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous possédons actuellement une série de travaux : I. Weedpfeiffer (1936 à 1940), P. Joly (1951 à 1958), L. Joly (1954 à 1960), M. C. Strich-Halbwachs (1953 à 1959), G. B. Staal (1961) sur la physiologie des *corpora allata* et de la glande ventrale chez les Acridiens. Par contre, celle de la *pars intercerebralis* était totalement inconnue dans ce groupe.

Nous avons étudié ce sujet en pratiquant des irradiations localisées de la *pars intercerebralis* au moyen d'un étroit faisceau de rayons X. Les sujets étaient tous des larves grégaires du stade IV, âgées de 0 à 4 h auxquelles on administrait une dose de 10 250 r.

1. *Contrôle de la mue.* — Depuis les travaux de Fukuda (1940-1944) on admet que la mue est déclenchée de la manière suivante : la *pars intercerebralis* induirait la production par la glande ventrale de l'hormone de mue. Dans le cas des Acridiens le fonctionnement de la glande ventrale a été bien analysé, mais le rôle de la *pars intercerebralis* restait à démontrer.

Les résultats de nos irradiations sont fournis par le tableau suivant qui montre :

	Stade IV.		Stade V.		
	Nombre de sujets.	Durée du stade en jours.	Nombre de sujets.	Durée du stade en jours.	Limites.
Témoins......	83	5,25 ± 0.51	83	6.92 ± 0,76	Limite sup. 8.44
Irradiés.......	151	5.05 ± 0.57	151	8.24 ± 2.32	Dont 44 > à 8.44
		Δ = 0,2 ± 0,08		Δ = 1.28 ± 0.22	

1° Que la durée du stade IV est à peine troublée, le seuil de signification étant juste dépassé il n'est pas possible de tirer une conclusion absolument certaine. S'il y a une action, le stade IV serait plutôt raccourci.

2° La durée moyenne du stade V est significativement rallongée, le seuil de signification étant très largement dépassé. Environ 1/3 des individus irradiés montrent un stade V dépassant les limites de variabilité des témoins.

Nos irradiations ne sont donc pas parvenues à supprimer la mue, mais seulement à la retarder dans un grand nombre de cas et souvent dans des proportions considérables (le stade V peut alors atteindre 25 jours). L'interprétation la plus vraisemblable de ce résultat est que ces irradiations ont entravé la production d'hormone excitatrice par la *pars intercerebralis* et de ce fait ralenti le fonctionnement de la glande ventrale. D'autre part, le stade IV n'étant pas rallongé, il serait même raccourci, incite à penser que notre irradiation a été trop tardive pour empêcher la sécrétion d'hormone excitatrice qui existe probablement déjà, c'est seulement le cycle suivant qui est troublé. Quant à l'éventuel raccourcissement du stade IV

il peut être dû à l'action de nos irradiations sur les *corpora allata* que nous allons envisager maintenant.

2. *Contrôle de la métamorphose et de la pigmentation.* — Les recherches citées au début ont montré que :

1° l'ablation des *corpora allata* chez la larve grégaire au début du stade IV provoque une métamorphose anticipée;

2° l'implantation de *corpora allata* surnuméraires provoque, d'une part l'apparition de la coloration verte chez le stade V et éventuellement chez le stade VI, et d'autre part inhibe plus ou moins la métamorphose : le stade VI étant un adultoïde ou un imago imparfait.

Les résultats de nos irradiations sont fournis par le tableau suivant :

	Stade V.		Stade VI.		
	Imago prématuré.	Stade V normal.	Adultoïde.	Imago imparfait.	Imago normal.
Grégaire...........	0	97	30	18	83
Vert...............	0	54	5	2	10

On voit que nos résultats sont exactement ceux qu'on peut obtenir par des implantations de *corpora allata* à des larves grégaires. Nous montrons que la *pars intercerebralis* exerce une inhibition sur les *corpora allata* et par là une action positive sur la métamorphose et sur la pigmentation grégaricolore. Pour tenter d'étayer cette hypothèse nous avons irradié la *pars intercerebralis* de 27 individus du stade IV privés de *corpora allata* : tous ont donné des imagos nains parfaitement grégaires, l'irradiation ne montre donc plus aucune action ni sur la métamorphose ni sur la pigmentation. Cette action activante des irradiations de la *pars intercerebralis* sur les *corpora allata* permet d'expliquer le léger raccourcissement observé sur la durée du stade IV; on sait en effet que des implantations de *corpora allata* surnuméraires raccourcissent ce stade d'environ une demi-journée.

Nous rejoignons ici les travaux de Lüscher et Engelmann (1955) et d'Engelmann (1957-1959) qui ont montré que, chez la Blatte, le cerveau exerce une action inhibitrice sur la production d'hormone gonadotrope par les *corpora allata*. Les *corpora allata* sont donc, comme la glande ventrale, sous la dépendance de la *pars intercerebralis*, qui, ainsi, exerce une *action excitatrice sur la glande ventrale* et une *action inhibitrice* sur les *corpora allata*. De ce fait, c'est vraisemblablement elle qui détermine la métamorphose des Insectes.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(*Laboratoire de Biologie générale, Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

BIOLOGIE. — *Sur les modalités de l'hermaphrodisme successif chez* Chlamys varia. Note (*) de MM. **Albert Lucas** et **André Franc**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les Pétoncles, *Chlamys varia*, de la région de Brest, forment des populations comprenant des ♂, des ♀ et des individus où l'étude histologique des gonades, après marquage de nombreux animaux, a révélé le passage de la phase ♂ à la phase ♀, le passage de la phase ♀ à la phase ♂ et dans un cas, l'alternance d'une phase ♂, d'une phase ♀ et d'une phase ♂.

L'étude de la sexualité chez les Mollusques Lamellibranches de nos côtes nous a conduits à faire de nombreuses observations sur des animaux recueillis aux environs de Brest et notamment sur des Pétoncles, *Chlamys varia*.

3 040 Pétoncles âgés de 1 à 3 ans ont été examinés directement et parmi eux 1 660 furent maintenus en élevage, dans des cages grillagées en rade de Brest aprèr avoir été « marqués » à l'aide de lames de matière plastique numérotées.

Le marquage a eu lieu de janvier à juin 1961 et de janvier à septembre nous avons effectué des prélèvements périodiques de gonade. Au cours de la période de reproduction (mai à septembre) nous avons constaté des phénomènes d'inversion du sexe qui ne sont pas sans rapport avec ceux qui ont été décrits chez les Huîtres et les Tarets et qui débordent nettement le cadre du simple hermaphrodisme successif protandrique indiqué par Dalmon (1) et Lubet (2), (3). Contrairement aux assertions de Dalmon, le sexe ne peut être reconnu en toute certitude d'après la seule considération de la teinte de la gonade, et nous avons toujours recouru à l'examen histologique de celle-ci.

Résultats. — 1° Trois individus récoltés sur le littoral de Brest-Saint-Marc le 16 mars 1961 et le 5 mai 1961 et un le 13 mai en rade de Brest présentaient une glande hermaphrodite où pouvait être décelé le passage du sexe mâle au sexe femelle. Un autre individu hermaphrodite dragué le 15 juin 1961 en rade de Brest laissait soupçonner le même phénomène. Effectivement, conservé en vivier, il montra une glande exclusivement femelle le 1er août.

2° Les élevages d'animaux marqués nous ont fourni l'occasion de suivre le comportement de nombreux individus et de constater que les modalités de la sexualité varient au sein d'une même population.

En juin, l'élevage comportait environ 900 animaux. Il n'en restait que 400 fin septembre et durant cette période nous avons constaté 49 changements de sexe.

Sur ce nombre, 45 individus mâles ont acquis le sexe femelle; trois individus femelles sont devenus mâles et un individu mâle s'est transformé en femelle avant de devenir hermaphrodite.

3° Le passage de l'état mâle à l'état femelle est un fait connu; mais nous pouvons préciser qu'une telle inversion du sexe peut avoir lieu même en pleine période de reproduction.

L'âge des individus considérés était de 1 an (9 ex.), 2 ans (30 ex.) et 3 ans (6 ex.).

— Dans 34 cas, les Pétoncles examinés étaient exclusivement mâles au cours des premiers examens, et exclusivement femelles ensuite. Mais dans 11 cas nous avons observé une phase hermaphrodite où spermatogenèse et ovogenèse se déroulaient simultanément.

— Dans certaines glandes, les acini montraient des ovules en croissance contre la paroi folliculaire, alors que des amas de spermatozoïdes occupaient le centre. Ce fait indique la continuité du fonctionnement des acini qui, après avoir produit des spermatozoïdes, engendraient des ovules.

— Dans d'autres glandes, à côté de grands acini où se reconnaissaient de rares spermatozoïdes, se discernaient de jeunes acini à ovocytes en croissance, acini qui étaient apparus comme des néoformations.

4° Le passage de la phase ♀ à la phase ♂ signalé par Reddiath (*in* Lubet, 1959) est réputé rare. Les trois cas que nous avons observés et qui concernaient des individus de deux ans et d'un an obligent à considérer l'hermaphrodisme de *Chlamys varia* comme un hermaphrodisme « non homogène » (*non bilanciato* selon la terminologie de Bacci).

L'un de ces Pétoncles, après le stade ♂ réalisé en août montra le 22 septembre une glande contenant des acini où, au milieu d'une spermatogenèse active, se rencontraient de rares ovules de tailles variables. Une ovogenèse faible se déroulait donc parallèlement à la spermatogenèse, mais nous n'avons pu savoir si ce phénomène préludait ou non à un nouveau changement de sexe.

5° Des modifications plus complexes de la sexualité qui semblent révéler une véritable alternance des phases mâles et femelles ont été notées sur un exemplaire de deux ans dont la gonade, mâle le 6 juin, ne contenait plus le 31 juillet que des ovules en maturation. La même gonade montrait le 29 septembre la coexistence d'une spermatogenèse en voie d'achèvement et d'un début d'ovogenèse. Le 11 octobre, les acini ne contenaient plus que des ovules avortés et quelques rares spermatozoïdes. Il y aurait donc eu chez cet exemplaire un double changement de sexe avec avortement de la phase femelle terminale.

6° *Conclusion.* — La sexualité de *Chlamys varia* comporte, au moins pour un certain pourcentage d'individus, l'inversion du sexe avec possibilité d'un stade hermaphrodite transitoire. Une telle inversion peut se

manifester une ou deux fois en une saison et elle rappelle, dans une certaine mesure, celle qu'on connaît chez *Ostrea edulis* et *Teredo navalis*.

La population de Pétoncles étudiée au cours de la saison de reproduction a montré les aspects suivants :

1° Phase ♂ pure.

2° Phase ♂ précédant une phase ♀.

3° Phase ♂ précédant une phase ♀ évoluant en phase ♂ avec passage ultérieur à une nouvelle phase ♀.

4° Phase ♀ précédant une phase ♂.

5° Phase ♀ pure.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) J. Dalmon, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 181.

(2) P. Lubet, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 129.

(3) P. Lubet, *Rev. Trav. Inst. Pêches Mar.*, 23, 1959, p. 387-548.

(*Laboratoire de Biologie animale, Collège Scientifique de Brest et Laboratoire du P. C. B., IV.*)

TÉRATOLOGIE. — *Étude des symélies provoquées par la température chez un Opilion (Arachnide).* Note (*) de M. **Christian Juberthie**, transmise par M. Albert Vandel.

Les températures de 20 et 23°C, appliquées pendant les stades de formation de la bandelette germinative (stades 6 à 15 jours, à 11,5°C) provoquent l'apparition de symélies chez 10 % environ des embryons. Les embryons ont d'une à six paires d'appendices symèles, la symélie affectant plus fréquemment les trois paires postérieures. La fusion des appendices se fait par leur face ventrale et sans rotation.

La fusion des appendices d'une même paire (symélie) est bien connue chez les Vertébrés où elle a été produite et étudiée expérimentalement ([1]). Ce type d'anomalie est, par contre, très rare à l'état spontané chez les Arthropodes ([2]), ([3]) et il n'a été obtenu expérimentalement que chez le Coléoptère *Leptinotarsa decimlineata* par section transversale du germe avant la gastrulation ([4]).

Une étude des variations de l'optimum thermique au cours du développement embryonnaire d'un Opilion, *Odiellus gallicus* Simon ([5]), nous a montré que les températures supra-optimales provoquaient des anomalies et en particulier des symélies, que nous allons étudier ici.

Des femelles adultes récoltées en octobre 1961 ont fourni cinq pontes dans lesquelles 348 œufs ont été prélevés et répartis en dix lots. Ces œufs ont été placés à 11,5°C, puis après 6 et 9 jours de développement, ils ont été soumis à des températures supra-optimales de 20 et 23°C pendant 25 jours; ils ont été ensuite remis à 11,5°C. Les 174 œufs non utilisés pour l'expérience ont été gardés à 11,5°C comme témoins.

L'apparition et le développement des anomalies ont été étudiés sur le vivant, en observant les œufs dans l'huile de paraffine.

Les températures utilisées ont provoqué la formation de symélies chez 37 embryons sur 348, soit chez 10 % environ des œufs expérimentés. Aucun cas n'a été constaté chez les témoins.

Les températures supra-optimales provoquent un arrêt du développement vers le stade à six somites (stade 13 à 15 jours à 11,5°C). Le développement reprend lorsque les embryons sont remis à une température plus basse, et à partir des stades où les ébauches des appendices sont triangulaires ou droites, les anomalies sont parfaitement visibles. On note, en effet, chez les embryons anormaux, la fusion d'une à six paires d'ébauches d'appendices sur la ligne médio-ventrale, tandis que chez les embryons normaux les six paires d'ébauches sont situées sur deux lignes sensiblement parallèles (*fig.* 1 *a*). Chez l'embryon représenté sur la figure 1 *b*, les ébauches de chacune des trois paires d'appendices postérieurs sont fusionnées sur la ligne médioventrale; l'ébauche unique des pattes 4 montre une extrémité arrondie témoignant d'une fusion complète,

celle des pattes 3 présente un sillon distal révélant son origine double, celle des pattes 2 est bifide dans sa moitié distale montrant ainsi une fusion encore moins poussée. Chez l'embryon représenté sur la figure 1 *c*, les ébauches des pattes 2 ainsi que celles des pattes 3 sont symèles dans leur partie basale; on note la présence de deux vides intravitellins de part et d'autre des ébauches fusionnées.

Les embryons obtenus se répartissent en deux types d'inégale importance. Les plus nombreux, 33 sur 37, montrent une bandelette germinative en forme de Y (*fig.* 1 *b*); ceci résulte du fait que dans le cas le plus simple

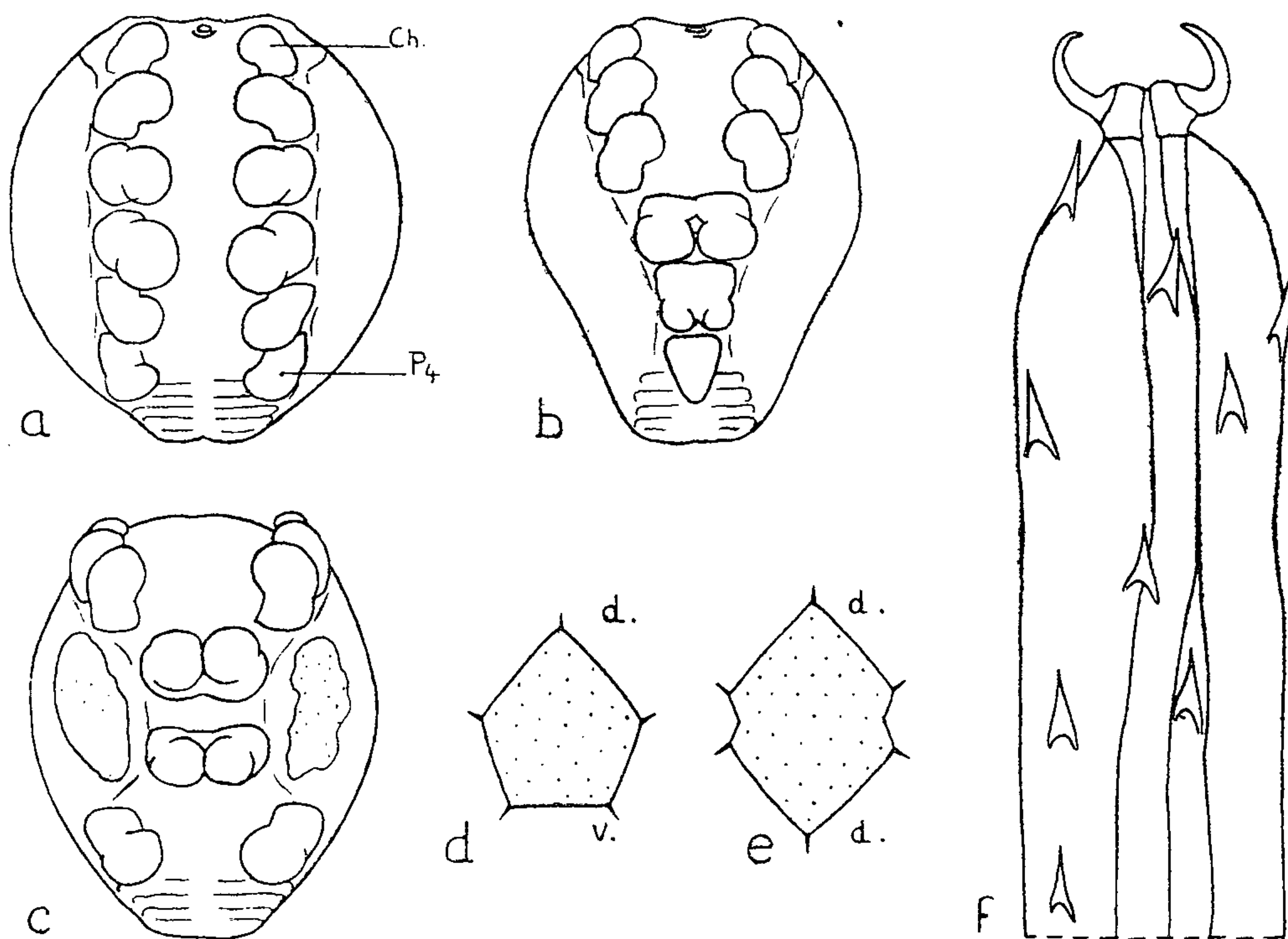


Fig. 1. — *Odiellus gallicus.*

a. Embryon normal au stade 25 jours à 11,5°C, vue ventrale : Ch et P 4, chélicère et Patte 4. *b.* Embryon au même stade : P 2, P 3 et P 4 symèles. *d.* Section transversale d'un tibia normal, schématique : *d*, face dorsale; *v*, face ventrale. *e.* Section transversale d'un tibia symèle. *f.* Extrémité du tarse d'une patte symèle.

où une seule paire d'appendices est symèle c'est toujours la quatrième paire, et que l'augmentation du nombre des appendices symèles se fait par fusion des ébauches d'appendices de plus en plus antérieurs. Les moins nombreux, 4 sur 37, présentent une bandelettes germinative en X (*fig.* 1 *c*), l'appendice ou les appendices symèles étant des appendices moyens.

Dans nos conditions expérimentales, les embryons porteurs de symélies poursuivent leur développement jusqu'aux stades qui précèdent l'éclosion, ce qui permet d'étudier la structure des appendices fusionnés. Dans les cas où la fusion est presque totale, les griffes sont accolées par leur face ventrale (*fig.* 1 *f*). Les articles présentant en coupe transversale une forme

pentagonale, avec une arête dorsale et une face ventrale (*fig.* 1 *d*), il apparaît clairement que les pattes symèles sont fusionnées par leur face ventrale (*fig.* 1 *e*); un appendice symèle possède donc deux faces dorsales, et ses articles portent à leurs extrémités quatre condyles ou quatre glènes selon le cas, ce qui empêche tout mouvement. Il ressort de ces observations ainsi que de la position des ébauches sur la bandelette germinative que la fusion de deux ébauches d'une même paire se fait toujours par leur face ventrale, par simple rapprochement sur la ligne médio-ventrale, et sans rotation.

La méthode utilisée ne permet pas de déceler si les températures supra-optimales provoquent directement, ou non, l'élimination du matériel situé entre les ébauches, condition essentielle à la formation des symélies. Elle montre, cependant, que l'apparition des symélies se produit chez des embryons qui ont présenté un arrêt général et réversible du développement sous l'action de la température; elle montre, également, que leur formation est liée d'une part à des perturbations dans la condensation des six premiers somites en deux bandes segmentées situées de part et d'autre de la ligne médio-ventrale, et, d'autre part à des troubles dans l'assimilation du vitellus se traduisant souvent par l'apparition d'un ou de deux vides dans la masse vitelline. Il faut insister sur le fait que chez les embryons à bandelette en X, deux vides intravitellins existent toujours de part et d'autre de l'appendice ou des appendices symèles (*fig.* 1 *c*); ces vides s'accompagnent d'une boursouflure locale de l'enveloppe cellulaire périvitelline, de sorte qu'on peut penser qu'ils exercent des contraintes mécaniques tendant à rapprocher les ébauches.

L'obtention de symélies, par application de températures supra-optimales sur des stades postérieurs à la segmentation et antérieurs à la différenciation des ébauches des appendices, montre que ces ébauches sont déterminées au moment de l'expérience et qu'elles possèdent un certain pouvoir de régulation.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) É. Wolff, *Arch. Anat. Hist. Embr.*, 22, 1936, p. 1-382.
(2) J. Balazuc, *Mém. Mus. nat. Hist. nat.*, 25, 1948, p. 1-290.
(3) J. Balazuc et G. Tempere, *Rev. fr. Ent.*, 20, 1953, p. 54-57.
(4) A. Haget, *C. R. Soc. Biol.*, 144, p. 413-414.
(5) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2142.

(*Laboratoire souterrain du C. N. R. S., Moulis, Ariège.*)

ÉCOLOGIE. — *Un nouveau milieu aquatique souterrain : le biotope hypotelminorhéique.* Note (*) de M. **Milan Meštrov**, transmise par M. Albert Vandel.

Description d'un nouveau biotope aquatique dénommé *biotope hypotelminorhéique.* Il est constitué par les sols humides des montagnes, riches en matières organiques et traversées par des filets d'eau courante. Il renferme de nombreuses formes (*Niphargus, Stenasellus, Pelodrilus*, etc.) qui ont été jusqu'ici considérées comme strictement cavernicoles. Ces espèces ont colonisé secondairement les cavités souterraines, à partir du milieu hypotelminorhéique.

Le *biotope hypotelminorhéique* [1] se rencontre sur les collines ou les montagnes, dans les forêts ou dans les prairies, à faible profondeur, dans des terrains (argiles, limons, etc.) renfermant un système de canalicules parcourus par une eau à courant lent. Ce milieu est occupé par un chevelu de racines de plantes; il est riche en matières organiques. C'est ce double caractère, d'être parcouru par des filets d'eau courante, et d'être très riche en matières organiques, qui caractérise essentiellement le milieu hypotelminorhéique. Il présente plusieurs niveaux, feuilles mortes, argile, limon. Dans certains cas, un ou plusieurs niveaux font défaut; l'argile ou le limon sont alors en surface. L'eau de pluie ou de neige pénètre dans la partie superficielle du sol, s'écoule à travers les fentes rocheuses, et parvient dans les grottes, si les terrains susjacents sont perméables. Si l'eau superficielle tombe sur des terrains partiellement ou complètement imperméables, l'eau s'écoule dans les couches superficielles du sol, et réapparaît sur les pentes ou au bas des montagnes, sous forme de sources.

En certaines régions, la couche superficielle du sol est constamment imbibée d'eau. Il suffit alors de creuser un trou dans le sol humide, pour que l'eau amenée par les canalicules souterrains remplisse le petit bassin artificiel, et qu'on puisse y recueillir à l'aide d'un filet la faune qui s'y accumule, suivant la méthode inaugurée par P. A. Chappuis [2]. Nous obtenions, en procédant de cette façon, le 19 août 1961, sur la montagne Risnjak, en Croatie, en filtrant 10 l d'eau, plus d'une centaine de Pélécypodes (*Pisidium* sp.), et aussi des Harpacticides, des Cyclopides, des Ostracodes, une quinzaine d'exemplaires de *Niphargus*, des Nématodes, des Oligochètes, des Gastéropodes et des larves d'Insectes. Nous avons obtenu des résultats semblables en prospectant avec l'aide de Michel Bouillon, biologiste-adjoint au Laboratoire souterrain, les Pyrénées ariégeoises, dans les environs de Moulis. Toutes les stations étudiées se trouvent au voisinage de grottes.

Il arrive que l'eau issue de biotope hypotelminorhéique s'écoule directement dans une grotte; on retrouve alors dans la cavité souterraine les mêmes espèces que dans le biotope hypotelminorhéique. C'est le cas du Plagnol de la Plagne, ruisseau souterrain situé sur le territoire de la commune de Saint-

Girons. On recueille dans l'un et l'autre milieu les mêmes espèces : *Stenasellus virei* Dollfus, *Pelodrilus leruthi* Hrabè, *Niphargus* sp., *Bythynella* sp., Planaire obscuricole indéterminée. L'apport d'espèces provenant du biotope hypotelminorhéique rend compte de la richesse de cette grotte en types aquatiques.

Dans les couches argileuses ou limoneuses qui occupent la face orientale de l'anticlinal de Moulis, nous avons récolté, au cours de l'hiver 1962, à 15-20 cm de profondeur : *Niphargus* sp., *Stenasellus virei*, *Pelodrilus leruthi*, *Pisidium nitidum* et des Planaires obscuricoles. Par contre, la faune aquatique de la grotte de Moulis est beaucoup plus pauvre et ne comprend que *Stenasellus virei*. Dans ce cas, la faune hypotelminorhéique est beaucoup plus riche que celle de la grotte voisine.

Les biospéologues du Laboratoire souterrain du C.N.R.S. ont recueilli dans la grotte de Sainte-Croix, au Nord de Saint-Girons, une riche faune de Mollusques (15 espèces déterminées par M. Soyer). Presque toutes ces espèces sont épigées. La grotte renferme également des *Niphargus*. Nous avons trouvé en surface, aux environs de la grotte, dans le milieu hypotelminorhéique, de nombreux exemplaires de *Niphargus* et de *Pisidium nitidum*, ainsi que quelques-unes des espèces de Gastéropodes qui ont été récoltées dans la grotte. Il semble donc que la faune de la grotte de Sainte-Croix soit constituée d'espèces apportées par le ruisseau.

Bornons-nous à ces trois exemples qu'on peut tenir pour typiques. On peut en conclure que le vrai biotope des espèces aquatiques précédemment signalées, est le milieu hypotelminorhéique; ces espèces sont susceptibles de pénétrer dans les grottes, en plus ou moins grande abondance, suivant les conditions géologiques, topographiques et hydrographiques. Ces espèces vivent et se reproduisent dans les eaux souterraines, d'autant mieux que celles-ci se rapprochent plus du milieu hypotelminorhéique. C'est le cas de *Pelodrilus* et de *Stenasellus*, dans la grotte de Lestelas (Ariège), de *Stenasellus* dans la grotte de Mont-Chac (Haute-Garonne), de *Niphargus* dans la grotte d'Audinac (Ariège). Par contre, dans les grottes où les conditions du milieu hypotelminorhéique ne sont pas reproduites dans le milieu souterrain, les espèces ne sont représentées que par quelques rares exemplaires. C'est le cas pour *Pelodrilus leruthi* dans les grottes de Peyort et de Liqué, en Ariège; de Gourgue et du Goueil di Her, en Haute-Garonne. Ainsi les peuplements cavernicoles proviennent de biotopes de surface hypotelminorhéiques. Karaman [2] avait déjà suggéré une telle origine pour les cavernicoles aquatiques.

Certains types d'animaux (Amphipodes, Isopodes, Cyclopides, Harpacticoïdes, Turbellariés, Oligochètes) sont caractéristiques du biotope hypotelminorhéique; nous pouvons, pour cette raison, les nommer hypotelminorhéobies. L'attribution des autres formes (Protistes, Nématodes, Gastéropodes, Pélécypodes, Oniscoïdes, Myriapodes, Collemboles, Hydra-

cariens, larves d'Insectes) qui peuplent ce biotope, à une catégorie écologique déterminée est plus délicate. De nouvelles recherches sont nécessaires pour choisir le qualificatif qui leur convient : hypotelminorhéobie, hypotelminorhéophile, ou hypotelminorhéoxène.

Comme le biotope hypotelminorhéique se trouve en étroit contact avec les sources et les ruisseaux, il reçoit de ces milieux aquatiques certains de ses éléments; tels que *Bythynella rubiginosa* Boub., forme caractéristique des sources; et les larves d'Insectes, en particulier de Trichoptères, provenant de ruisseaux. Enfin, le biotope hypotelminorhéique renferme encore des formes hygrophiles : Collemboles, Oniscoïdes, Myriapodes qui proviennent des milieux humides environnants.

Ainsi la composition de la faune hypotelminorhéique est hétérogène, comme l'est aussi la faune qui peuple le milieu interstitiel et à laquelle T. Orghidan [4] a donné le nom de *faune hyporhéique*.

La présence d'espèces appartenant à des genres à très vaste distribution, comme *Stenasellus* et *Pelodrilus*, prouve l'ancienneté de la biocénose hypotelminorhéique.

L'intérêt de la mise en évidence de ce nouveau biotope qu'on peut qualifier en quelque sorte de superficiel, puisqu'il se trouve sous la surface même du sol, est de nous permettre de retrouver le milieu original dans lequel vivent un grand nombre de types aquatiques considérés jusqu'ici comme « cavernicoles ». De nouvelles recherches sont nécessaires pour savoir s'il est possible d'attribuer à quelques cavernicoles terrestres une semblable origine.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) ὑπο : sous, dans; τέλμις, τέλμινος : boue du fond d'une mare; ῥέω : couler, dégoutter.

(2) P. A. Chappuis, *Acta Scientiarum Mathem. Naturalium*, 6, 1942.

(3) S. L. Karaman, *Acta Musei Macedonici*, 1, nº 9, 1954.

(4) T. Orghidan, *Arch. Hydrobiol.*, 55, nº 3, 1959.

(*Laboratoire souterrain du C. N. R. S., Moulis, Ariège*
et *Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Zagreb.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action de l'épiphyse sur la sécrétion* in vitro *de l'aldostérone par les surrénales du Rat.* Note (*) de M. **Pierre Jouan**, présentée par M. René Fabre.

La sécrétion de l'aldostérone échappe en partie à l'action de l'hormone adrénocorticotrope, et elle serait soumise au contrôle du diencéphale. D'autre part, l'injection d'extraits acétoniques de glandes pinéales (épiphyses) au chien décérébré et hypophysectomisé produit une augmentation du taux de l'aldostérone mais non du cortisol dans le sang des veines surrénales de cet animal [G. Farrell (1), (2), (3)].

Nos recherches ont été entreprises dans le but de connaître l'action d'extraits de glandes pinéales sur la sécrétion *in vitro* des corticostéroïdes par les capsules surrénales du Rat. L'addition de ces extraits au liquide d'incubation de coupes de surrénales peut, en effet, permettre de conclure à une action directe de la glande sur la biosynthèse des corticostéroïdes. La présence de l'aldostérone et l'absence de 17-hydroxycorticostérone (cortisol) chez ce rongeur facilitent l'étude de l'activité minéralotrope des épiphyses.

Les épiphyses ont été prélevées sur des rats mâles adultes après injection intra-péritonéale de nembutal (5 mg/100 g de poids corporel) et décapitation. Des lots de huit glandes ont été utilisés à chaque expérience. Immédiatement après leur prélèvement elles ont été placées dans 2 ml de solution de Krebs refroidis à 0°C, broyées au moyen d'un homogénéiseur (Turrax) et conservées à la glacière jusqu'à leur utilisation.

Quatre paires de surrénales de rats mâles ont été employées à chaque essai, deux d'entre elles pour l'essai pinéal, les deux autres pour l'essai témoin. Les surrénales du même animal ont été réparties à la fois dans le lot témoin et dans le lot pinéal afin d'obtenir des poids identiques et de limiter les variations individuelles.

Après avoir été rapidement nettoyée et pesée, chaque surrénale a été découpée en quatre quartiers. Les 16 quartiers correspondant à deux paires de surrénales ont été mis à incuber dans 2 ml de solution de Krebs, à 37°C en présence d'oxygène et sous agitation constante pendant 30 mn. A la fin de cette période de préincubation les liquides de Krebs ont été éliminés et remplacés par un volume identique du milieu de Krebs pour les essais témoins et par les homogénats des glandes épiphysaires pour les essais pinéales. Les coupes de surrénales ont ensuite été maintenues à 37°C en présence d'oxygène pendant 2 h. L'incubation terminée, les surrénales ont été éliminées de leur milieu et les corticostéroïdes sécrétés ont été extraits après addition de 2 ml de chloroforme. Trois extractions sont effectuées. Les solutions chloroformiques ont été évaporées à sec sous pression réduite au moyen d'un évaporateur rotatif (Eral). Les résidus

secs ont été repris par 0,2 ml de chloroforme et déposés sur une feuille de papier Whatman n° 1 de 45 cm de longueur et de 12 cm de largeur. Des corticostéroïdes de référence ont été placés sur le chromatogramme à côté des extraits. Les chromatographies ont été effectuées à 30°C dans le système de solvants benzène-méthanol-eau (100-50-50) ([4]). Les corticostéroïdes ont été révélés par pulvérisation d'une solution alcaline de bleu de tétrazolium suivie d'un séchage à 70°C et de l'examen de leur fluorescence en lumière de Wood. Les techniques d'incubation *in vitro* des surrénales d'extraction et de caractérisation des corticostéroïdes sont identiques à celles que nous avons décrites antérieurement ([5]), ([6]).

Résultats. — Les surrénales des rats incubés *in vitro* sécrètent six corticostéroïdes :

le stéroïde X_1 (R_f 0,08);
le stéroïde X_2 (R_f 0,15);
l'aldostérone (R_f 0,38);
le stéroïde X_3 (R_f 0,66);
la corticostérone (R_f 0,76)
et la 11-déhydrocorticostérone (R_f 0,81) ([5]), ([6]), ([7]).

L'étude de la corticoïdogenèse *in vitro* sous l'influence d'extraits de glandes pinéales confirme et complète les résultats de G. Farrel ([1]), ([2]), ([3]). En effet, l'examen des chromatogrammes après révélation des corticostéroïdes nous a permis d'observer l'action sélective des épiphyses. Elles agissent principalement sur la sécrétion du stéroïde X_2 et de l'aldostérone, dont l'augmentation est particulièrement nette. La production du stéroïde X_2 est d'ailleurs encore plus élevée que celle de l'hormone minéralotrope. Par contre, le stéroïde X_3, la corticostérone et la 11-déhydrocorticostérone ne subissent que des modifications insignifiantes.

On peut donc conclure à la présence dans l'épiphyse du Rat d'une substance agissant spécifiquement sur la sécrétion *in vitro* du corticostéroïde X_2 et de l'aldostérone. Il semble d'ailleurs que le sort de ces deux stéroïdes soit plus ou moins étroitement lié. Nous avons en effet noté leur disparition simultanée après addition de 2-méthyl-1, 2 bis-(3-pyridyl)-1-propanone (SU 4885) au liquide d'incubation de surrénales ([7]). L'activité des extraits épiphysaires ne peut s'expliquer par la présence d'hormone adrénocorticotrope dans ces glandes. L'action de l'ACTH sur la corticoïdogenèse *in vitro* conduit à des effets opposés à ceux que nous avons observés au cours de cette étude. Elle se traduit par une augmentation considérable du stéroïde X_3 et de la corticostérone, alors que celle du composé X_2 et de l'aldostérone reste modérée ([6]), ([8]).

Conclusions. — L'étude qualitative de la sécrétion *in vitro* des corticostéroïdes par les surrénales du Rat sous l'influence d'extraits de glandes pinéales nous a permis d'observer une augmentation très nette du

stéroïde X_2 et de l'aldostérone alors que celle du stéroïde X_3, de la corticostérone et de la 11-déhydrocorticostérone demeure très faible. L'action des glandes pinéales est différente de celle de l'ACTH. Ces résultats confirment la présence dans les épiphyses d'une substance agissant d'une manière spécifique sur la sécrétion de certains corticostéroïdes apparentés aux minéralocorticoïdes.

(*) Séance du 26 mars 1962.

[1] G. FARRELL, *Endocrinology*, 65, 1959, p. 239.
[2] G. FARRELL, *Circulation*, 21, 1960, p. 1009.
[3] G. FARRELL et W. MC ISAAC, *Archives of Bioch. and Biophys.*, 94, 1961, p. 543.
[4] I. BUSH, *Biochem. J.*, 50, 1952, p. 372.
[5] J. ROCHE, R. MICHEL et P. JOUAN, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 41, 1959, p. 1163.
[6] P. JOUAN, *Thèse Doctorat ès sciences*, Rennes, 1961.
[7] J. ROCHE, R. MICHEL, P. JOUAN et M. CORMIER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 913.
[8] P. JOUAN, *C. R. Soc. Biol.*, 45, 1961, p. 18.

(*Faculté de Médecine et de Pharmacie de Rennes.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Toxicité des α-chlorocyclanones de* C_5 *à* C_8. Note (*) de M. **Fernand Caujolle**, Mme **Denise Caujolle** et M. **Grégoire Chirdoglu** [1], présentée par M. René Fabre.

L'injection intrapéritonéale à la souris Swiss, de 20 à 22 g, de solutions dans l'huile d'olive des α-monochlorocyclanones en C_5, C_6, C_7 et C_8 [2] détermine des intoxications, dont les caractéristiques, établies après 40 jours d'observation, sont réunies dans le tableau ci-dessous (nombre total d'animaux utilisés : 480); ces caractéristiques sont les mêmes pour les mâles et les femelles.

	α-chlorocyclo-pentanone		α-chlorocyclo-hexanone		α-chlorocyclo-heptanone		α-chlorocyclo-octanone	
Moyennes.	en (g/kg).	en (mM/Kg).	en (g/kg).	en (mM/Kg).	en (g/kg).	en (mM/Kg).	en (g/kg).	en (mM/Kg).
Dose maximale jamais mortelle en 24 h	0,20	1,7	0,50	3,8	0,70	4,8	0,75	4,7
DL_{50} en 24 h	0,31	2,6	0,83	6,3	0,98	6,7	1,04	6,5
Dose minimale toujours mortelle en 24 h	0,40	3,4	1,00	7,5	1,30	8,9	1,25	7,8
Dose infraléthale	0,10	0,8	0,35	2,3	0,60	4,1	0,75	4,7
Dose minimale toujours mortelle	0,38	3,2	0,80	6,2	1,30	8,9	1,25	7,8
Temps de crise	6 jours		8 jours		3 jours		3 jours	
Indice d'agressivité	0,22	1,8	0,53	4,0	0,96	6,5	0,98	6,1

La toxicité des α-chlorocyclanones, à l'inverse de celle des cyclanones correspondantes non halogénées, diminue lorsque la richesse carbonée de leur molécule augmente [3]-[4]; d'autre part, la toxicité des α-chlorocyclanones en C_5 et C_6 est quatre à cinq fois supérieure à celle de la cyclopentanone et de la cyclohexanone, tandis que les termes en C_7 et C_8, chlorés ou non clhorés, ont une toxicité comparable.

L'agressivité des α-chlorocyclanones étudiées exige de 3 à 8 jours pour s'exprimer entièrement; cependant, les premiers signes des intoxications peuvent suivre de très près les injections.

L'α-chlorocyclopentanone et l'α-chlorocyclohexanone déterminent, dès leur administration, des crises convulsives violentes, mais assez brèves, suivies d'une prostration profonde, avec analgésie; le réflexe de redressement devient négatif; un coma s'établit progressivement, conduisant à la mort.

Avec les α-chlorocycloheptanone et -cyclooctanone, la phase d'agitation initiale est très réduite; parfois la chute en décubitus latéral surgit dès la fin de l'injection; l'intoxication s'accompagne d'une analgésie profonde qui se maintient jusqu'à la mort.

Toutes les α-chlorocyclanones essayées provoquent une profonde hypothermie, notablement plus intense et sensiblement plus durable que l'hypothermie provoquée dans les mêmes conditions expérimentales par les cyclanones homologues non chlorées. Ainsi avec l'α-chlorocyclooctanone, à dose inférieure à la dose infraléthale, la chute thermique peut atteindre 16°, la température ambiante étant de 22°. Dans une enceinte refroidie à 8°, la température centrale de la souris a pu être abaissée à 10°, la chute thermique absolue étant de 28°. Des résultats aussi démonstratifs, mais moins accusés, ont été obtenus avec l'α-chlorocyclohexanone (chute thermique absolue de 9°).

La température ambiante étant de 22°, le réchauffement de la souris s'effectue progressivement en 10 à 12 h; revenu à sa température centrale primitive, l'animal récupère sa motricité, son habitus n'est pas modifié et sa courbe de croissance conserve une allure normale. D'une manière générale, d'ailleurs, les survivants des intoxications par les α-chlorocyclanones étudiées paraissent ne présenter aucune séquelle.

Les α-chlorocyclanones étudiées sont également hypothermisantes pour le Rat.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) Avec la collaboration de Mlle Caucat, aide technique à l'I. N. H.

(2) Travail en cours à l'Université de Bruxelles et au C.R.E.S.N.A.

(3) F. Caujolle, P. Couturier, G. Roux et Y. Gasc, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 633.

(4) F. Caujolle, D. Caujolle et J. Foulquier, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2245.

(Centre de Recherches sur les Toxicités de Toulouse, C. N. R. S. et Laboratoires de Chimie organique E. P. de l'Université Libre de Bruxelles et du Centre de Recherches pour l'Étude des Substances naturelles, C.R.E.S.N.A.)

IMMUNOCHIMIE. — *Préparation et utilisation d'un immunsérum spécifique du fibrinogène.* Note (*) de M. **Michel Gleye**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Un sérum antifibrinogène saturé en sérum humain permet de déceler et de doser, spécifiquement, la fibrinogène dans les milieux biologiques.

Contrairement à certains auteurs qui avaient préparé un antifibrinogène en se servant de préparation de fibrine [1], nous avons utilisé, comme antigène, un fibrinogène obtenu à partir de la fraction I de Cohn. Celle-ci est purifiée suivant la méthode de Morrison [2]. Le fibrinogène, ainsi obtenu, est injecté, par voie intraveineuse, à des lapins. Nous répétons ces injections, trois fois, à 15 jours d'intervalle, puis, nous saignons nos

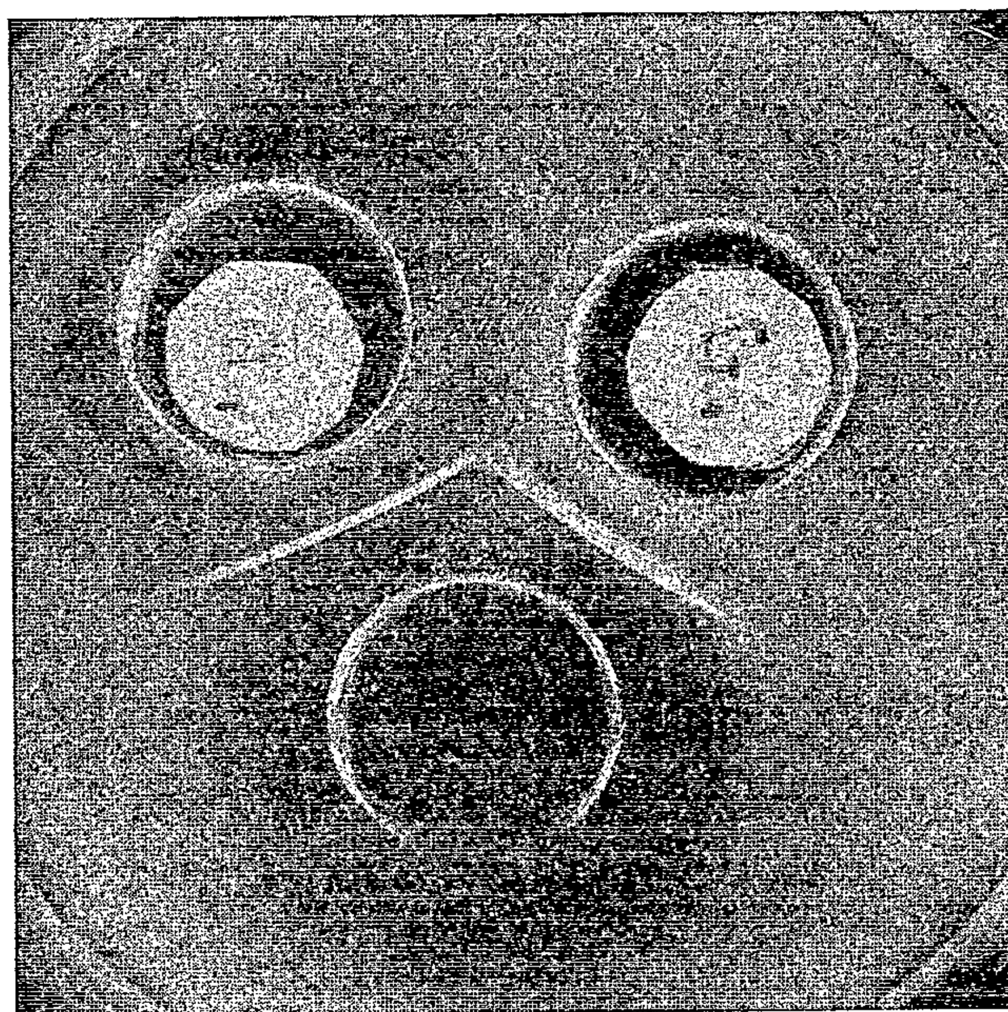


Fig. 1. — Analyse immunologique de l'immunsérum antifibrinogène saturé en sérum humain.
En haut, godet P : plasma humain; godet F : fibrinogène.
En bas, godet contenant l'immunsérum antifibrinogène saturé en sérum humain.

animaux, une semaine après la dernière injection. L'immunsérum, ainsi obtenu, nous donne, à la technique d'Ouchterlony, plusieurs traits de précipitation vis-à-vis du plasma humain, démontrant, ainsi, l'hétérogénéité immunologique de notre préparation de fibrinogène. Mais, si nous saturons cet immunsérum par du sérum humain, nous voyons disparaître tous les traits, sauf le principal. Notre immunsérum, ainsi saturé en sérum humain, donne un trait unique vis-à-vis du plasma et de notre préparation

de fibrinogène (*fig.* 1). Des quantités faibles de sérum sanguin sont suffisantes, évitant ainsi une trop grande dilution de notre antifibrinogène. L'immunoélectrophorèse du plasma révèle que le fibrinogène a une mobilité β (*fig.* 2). Notre immunsérum antifibrinogène, saturé en sérum humain, ne donne aucun trait de précipitation vis-à-vis du sérum humain.

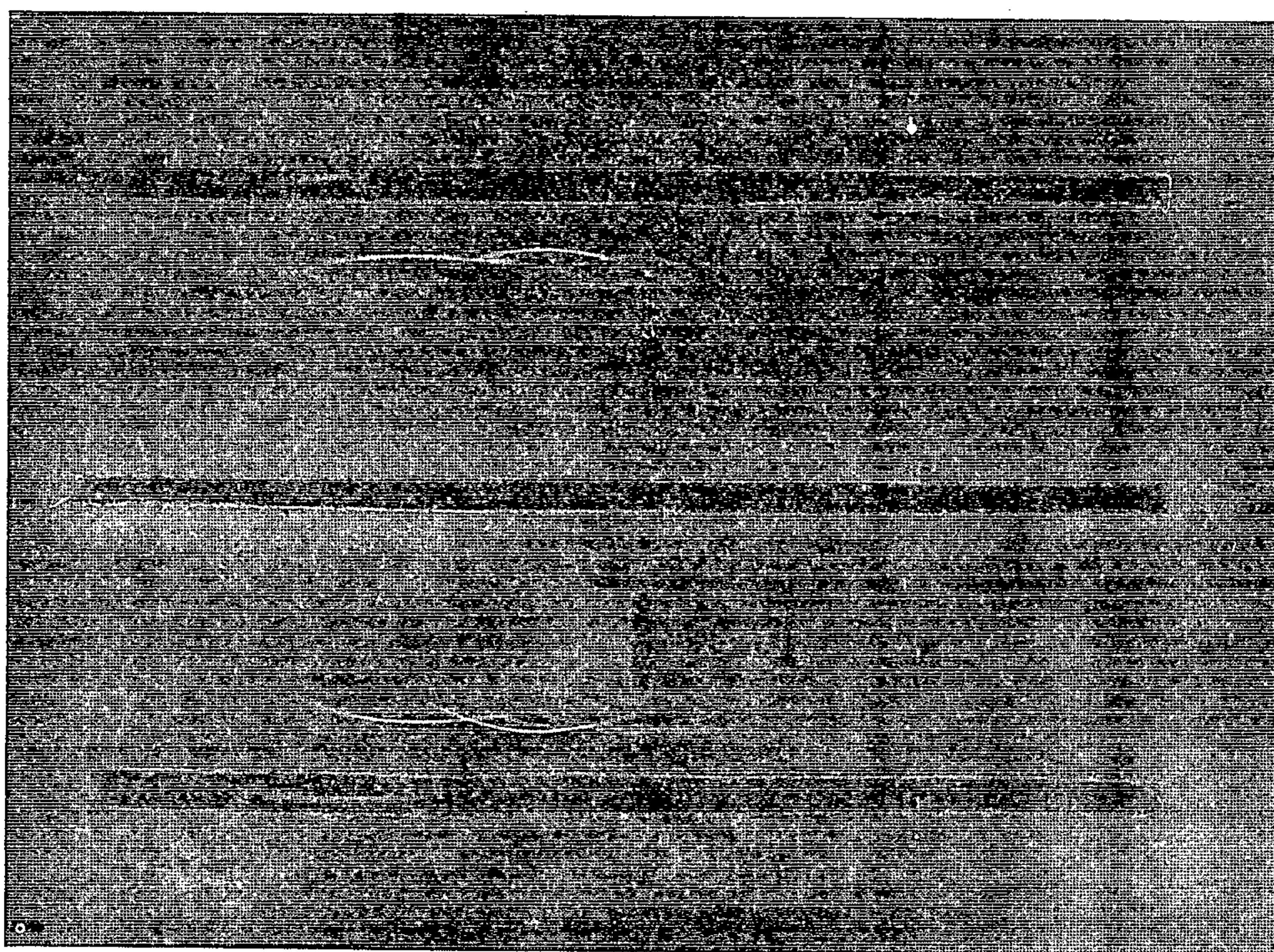


Fig. 2. — Analyse immunoélectrophorétique comparée du plasma et du sérum.
Godet du haut : plasma humain;
» bas : sérum humain.
Gouttière supérieure : antisérum humain;
» médiane : antifibrinogène saturé en sérum humain;
» inférieure : antisérum humain.

Au point de vue théorique, un tel résultat nous indique que, d'une part il n'existe, dans le sérum sanguin, aucun antigène apparenté au fibrinogène et que, d'autre part la transformation du fibrinogène en fibrine est totale. Au point de vue pratique, un tel réactif permet de déceler et de doser le fibrinogène. Des essais sont en cours pour déterminer les conditions d'un dosage néphélométrique du fibrinogène plasmatique en opérant dans la zone d'excès d'anticorps.

(*) Séance du 26 mars 1962.
(1) D. Gitlin, B. H. Landing et A. Whipple, *J. Exper. Med.*, 97, 1953, p. 163.
(2) P. R. Morrison, J. T. Edsall et S. G. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3103.

La séance est levée à 15 h 40 m.

M. **André Maréchal**, Délégué général à la Recherche scientifique et technique près du Premier Ministre, donne lecture d'un exposé sur le rôle et l'œuvre de cette Délégation générale.

A 15 h 50 m, l'Académie est formée en Comité secret pour permettre à ses Membres de poser des questions ou de soumettre des suggestions à M. le Délégué général.

La séance est levée à 16 h 10 m.

R. C.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE FÉVRIER 1962.

(*Suite.*)

République malgache. *Annales géologiques de Madagascar*, fasc XXXI. *Ammonites néocrétacées du Menabe (Madagascar)*. VII. *Les desmoceratidæ*, par MAURICE COLLIGNON. Tananarive, Service géologique de Madagascar, et Paris, Librairie Thomas, 1961; 1 vol. 27 cm.

Theses and Publications of the School of mineral sciences Stanford University 1951 to 1961, inclusive. Stanford, California, 1961; 11 p. multicopiées.

Guiding principles in stratigraphy, by HUBERT G. SCHENCK, in *Journal of the geological society of India*, vol 2, 1961; 1 extrait 24,5 cm.

3rd Inter-american symposium on the peaceful; application of nuclear energy, Rio de Janeiro, 1960. Washington, D. C., Pan american Union, 1961; 1 vol. 28 cm.

Faune tropicale (ancienne faune de l'Union française). XVII. *Oiseaux de l'Afrique tropicale*, Deuxième partie, par GEORGES BOUET. Paris, Office de la recherche scientifique et technique Outre-Mer, 1961; 1 vol 28,5 cm (présenté par M. Émile Roubaud).

Un important centenaire : Remy, Géhin, Haxo, Coste et l'établissement domanial de pisciculture d'Huningue (1843-1853-1953), par PAUL VIVIER, in *Bulletin français de pisciculture*, nº 181, 30 juin 1956, Paris, 1 fasc. 27,5 cm.

Monographies de chimie physique. *Spectroscopie infrarouge*. I. *Vibrations moléculaires*, par PIERRE BARCHEWITZ. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 vol. 24,5 cm.

Astronomie für Briefmarkensammler, von HELLMUT WINKLER. Leipzig, Veb verlag Enzyklopädie, 1961; 1 fasc. 20 cm.

De nomadiserande samernas barn. Tillväxt, utveckling och hälsotillstånd, av TORE MELLBIN. Thèse. Uppsala, Almqvist and Wiksells boktryckeri AB, 1962; 1 fasc. 24 cm.

Choix de techniques de biochimie clinique, par GUY DEVAUX. Préface de PIERRE MESNARD. Paris, Gauthier-Villars, 1962; 1 vol. 27 cm.

La recherche industrielle en France. Documentation sur les organismes de recherches publics et professionnels, 1960-1961. Paris, Ministère de l'Industrie, et Recherche technique; 1 fasc. 26,5 cm.

Carte internationale du tapis végétal à 1/1 000 000e. *Notice de la feuille Tunis-Sfax*, par HENRI GAUSSEN et A. VERNET. Extrait du *Bulletin du service de la Carte phytogéographique*, série A, *Carte de la végétation*, t. III, 1958, fasc. II. Paris; 1 fasc. 24 cm.

Études relativistes. *Relativité généralisée. Gravitation*, par HENRI ARZELIÈS. Fasc. I. *Principes généraux, équations d'Einstein. Dynamique et Optique. Repérages non einsteiniens.* Avec une *Note sur le système Giorgi.* Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 vol. 25 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 9 AVRIL 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce la mort, survenue à Paris, le 1er avril, de M. **Jean-Lucien Andrieux**, Correspondant pour la section de chimie, celle de M. **Philibert Guinier**, membre de la section d'économie rurale, survenue à Paris, le 3 avril et celle de M. **Henri Mondor**, membre de la section de médecine et chirurgie, survenue à Neuilly, Seine, le 6 avril. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

Les Notices nécrologiques d'usage seront écrites, sur M. **Jean-Lucien Andrieux**, par M. **Paul Pascal**, sur M. **Philibert Guinier**, par M. **Maurice Lemoigne** et sur M. **Henri Mondor**, par M. **Léon Binet**.

CORRESPONDANCE.

La **Commission de l'Éducation** de **Union Internationale pour la Conservation de la nature** signale qu'elle a décidé de réunir dans ses services, à Morgues, près de Lausanne, Suisse, le plus grand nombre possible de publications concernant les efforts poursuivis en divers pays pour vulgariser la conservation de la nature.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont présentés :

— par M. **Camille Arambourg** :

1° *Corpus des gravures rupestres du Grand Atlas*, 2e partie, par Jean Malhomme;

2° *Le paléolithique inférieur du Maroc Atlantique*, et 3° *Le cadre paléogéographique de la Préhistoire du Maroc Atlantique*, par M. Pierre Biberson.

— par M. **Clément Bressou** : *Léonard de Vinci. Dessins scientifiques et techniques*. Choix et présentation par Pierre Huard et Mirko Drazen Grmek.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Institut des Parcs nationaux du Congo et du Ruanda-Urundi. *Exploration du Parc National de la Garamba. Mission H. de Sæger en collaboration avec P. Baert, G. Demoulin, I. Denisoff, J. Martin, M. Micha, A. Noirfalise, P. Schœmaker, G. Troupin et J. Verschuren* (1949-1952). Fascicule 24.

2° Id. *Exploration du Parc National Albert et du Parc National de la Kagera.* II. *Mission K. Curry-Lindahl* (1951-1952, 1958-1959). Fascicule 1.

3° Commissariat général du plan d'équipement et de la productivité. Quatrième plan de développement économique et social (1962-1965). *Rapport général de la Commission de l'équipement culturel et du patrimoine artistique.*

4° Délégation générale à la recherche scientifique et technique. *La recherche scientifique et technique. IVe plan de développement économique et social :* 1962-1965. (Le progrès scientifique, numéro hors série.)

5° *Rouelle and Stahl. The phlogistic revolution in France*, by Miss Rhoda Rappaport.

6° L. S. Freïman. *G. G. Koriolis (k* 170-*letiou so dija rojdenija)* (*Gustave-Gaspard Coriolis, pour le* 170e *anniversaire de sa naissance*).

Il signale également une liasse de feuillets multicopiés :

— *Rapport sur l'activité du Comité national de biochimie en* 1960 *et* 1961.

DÉLÉGATIONS.

M. **Jean Lecomte** est désigné pour représenter l'Académie à la Cérémonie organisée par l'Académie des sciences, belles-lettres et arts de Rouen le 10 novembre 1962, à l'occasion du 3e centenaire de la mort de **Blaise Pascal**, qui a vécu sept années dans cette ville.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PROTISTOLOGIE. — *Pouvoir lytique et phosphatase acide chez les Ciliés.* Note (*) de M. **Emmanuel Fauré-Fremiet.**

J'ai précédemment décrit (¹), sous le nom de phagoplasme, le cytoplasme vésiculaire ou canaliculé qui occupe chez nombre de Ciliés Cyrtophorina l'espace stomo-pharyngien et qui intervient dans la capture des proies, leur ingestion et le début de leur digestion. La structure fine de ce phagoplasme est caractérisée par le développement d'un système lacunaire à parois lisses comparable au « reticulum endoplasmique » de Porter et Palade; or on sait que, dans la muqueuse stomacale, les cellules bordantes, ou cellules oxyntiques, considérées comme responsables de la sécrétion d'acide chlorhydrique, se caractérisent par un développement considérable de ce système lacunaire (²); cette remarque est, peut-être, significative étant donné le rôle physiologique du cytoplasme stomo-pharyngien.

Cependant la paroi lisse et apparemment simple qui délimite les vacuoles phagoplasmiques suggère que celles-ci pourraient être rapprochées des lysosomes, organites décrits par de Duve (³) comme étant impliqués dans le processus de digestion intracellulaire. Ces organites sont en effet caractérisés par l'élaboration ou l'accumulation d'enzymes hydrolytiques; parmi celles-ci la phosphatase acide peut être decelée *in situ* par une réaction cytochimique de Gomori et ses variantes.

Chez un Cilié Hyménostome microphage tel que *Paramecium multimicronucleatum* Müller et Törö (⁴), montrant la présence de phosphatase acide au niveau des vacuoles digestives, évoquent à ce sujet la notion de lysosomes. Il paraissait alors intéressant de rechercher la présence d'hydrolases, chez les Ciliés cyrtophorina, au niveau des constituants vacuolaires du phagoplasme. Les premiers essais ont été réalisés sur divers Ciliés, avec la collaboration technique de Mlle Leguet, en utilisant la méthode au plomb de Gomori; ils ont montré que des structures apparemment différentes mais douées les unes et les autres d'un pouvoir cytolysant plus ou moins accentué sont caractérisées par la présence de phosphatase acide, probablement accompagnée par d'autres enzymes hydrolytiques.

Cytoplasme stomo-pharyngien. — Parmi les Ciliés du Sous-Ordre Cyrtophorina, chez les espèces du genre *Nassula*, la réaction de Gomori pour la phosphatase acide est remarquablement localisée à la zone cytoplasmique stomopharyngienne définie par son ultrastructure vésiculeuse (¹). En microscopie ordinaire, l'aire buccale est dessinée nettement par un

nuage de granules plus ou moins foncés qui s'insinue entre les fibres (némadesmes) de la nasse, et s'étend alentour occupant un espace large de près de 50 μ chez *N. ornata* Ehrb., ou d'environ 30 μ chez *N. aurea* Ehrb. D'autres incidences montrent que la réaction de Gomori reste positive à l'intérieur du canal pharyngien. La phosphatase acide paraît donc assez nettement localisée au phagoplasme stomopharyngien; les Cyanophycées ingérées par les *Nassula* montrent par place une réaction positive, tandis que le cytoplasme de l'Infusoire ne contient guère d'éléments colorés par la réaction de Gomori.

TENTACULES DES SUCTORIDA. — *Dendrocometes paradoxus* Stein est un matériel favorable par la dimension de ses tentacules composés; la technique de Gomori colore dans le corps de l'Infusoire, et jusqu'à la base des tentacules, des masses plus ou moins importantes de corpuscules cytoplasmiques; l'extrémité des tentacules reste généralement transparente, mais chaque digitation tubulaire porte, au-dessous de son extrémité incolore, un bracelet brun noirâtre haut de près de 2 μ. Sachant qu'un Cilié vivant subit, au contact de l'extrémité d'un tentacule d'Acinétien, un brusque effet cytolytique, la présence dans ces organites de diverses hydrolases et de phosphatase acide ne saurait étonner.

TOXICYSTES. — Dragesco ([5]) a montré que les trichocystes toxiques d'un *Dileptus* donnent fortement la réaction de la phosphatase acide. L'examen de divers Ciliés gymnostomes du Sous-Ordre Rhabdophorina conduit à généraliser cette constatation; c'est ainsi que la technique de Gomori colore très nettement les toxicystes chez *Enchelys mutans* Mermod, *Lacrymaria olor* O. F. Müller, *Homalozoon vermiculare* Stokes, *Pseudoprorodon niveus* Ehrb. Chez les trois premières espèces les toxicystes se présentent comme de courts bâtonnets mesurant 6 à 8 μ de long; tandis qu'ils dépassent 20 μ chez la dernière; largement répandus dans le cytoplasme, ils sont accumulés en un faisceau dense au pôle antérieur immédiatement au-dessous de l'aire buccale; ils sont souvent accompagnés de quelques granulations qui évoquent le phagoplasme des Gymnostomes du Sous-Ordre Cyrtophorina. Chez les *Dileptus*, les toxicystes petits et très nombreux, s'accumulent au long de l'arête ventrale de la trompe, c'est-à-dire dans la région prébuccale ([5]); mais il existe chez ces grands Ciliés une armature pharyngienne, sorte de nasse assez particulière contenant un phagoplasme canaliculé ([1]) accusant dans sa partie superficielle la réaction de la phosphatase acide.

Ces premiers résultats ont une double signification. Au point de vue cytologique, ils montrent que différentes structures cellulaires manifestant un pouvoir lytique peuvent être caractérisées par la présence de phosphatase acide. Il faudra compléter à cet égard l'étude des ultrastructures ([1]) pour aborder valablement les comparaisons possibles avec les lysosomes; le cas des toxicystes ([6]), ([7]) est difficile car la genèse de leur structure complexe reste à déterminer.

Au point de vue systématique il semble que de telles données soient utilisables pour préciser les caractères des différents groupes de Ciliés Gymnostomes. En effet, les toxicystes à phosphatase acide paraissent caractériser les Rhabdophorina; mais parmi ces derniers, certaines formes ne donnent pas, ou très faiblement, la réaction de la phosphatase acide et leurs trichocystes ne sont que peu ou pas nocifs. Par contre, chez les Cyrtophorina tels que *Urotricha* et *Nassula*, il existe seulement des trichocystes fusiformes (6) totalement dépourvus de toxicité et de phosphatase acide, et exactement comparables de ce fait à ceux des Hyménostomes tels que *Paramecium* et *Frontonia*. D'autre part, la position systématique du genre *Dileptus* demande un complément d'information étant donné la structure très particulière de son armature pharyngienne (7) et la présence de toxicystes.

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) E. Fauré-Fremiet, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 357.

(2) *Voir* un complément bibliographique dans : K. Kurosomi, *Internat. Rev. of Cytology*, 11, 1961, p. 1-124.

(3) *Voir* à ce sujet la revue très documentée publiée par A. B. Novikoff, dans *The Cell*, 2, 1961, p. 423-488; Academic Press, New-York et Londres.

(4) M. Müller and I. Törö, *Internat. Conference on Protozoologie*, Prague, 1961, résumés préliminaires, p. 156.

(5) J. Dragesco, Communication personnelle inédite, 1961.

(6) Fr. Krüger, *Zoologica*, Stuttgart, 91, 1936, p. 1-83.

(7) E. Fauré-Fremiet, *J. Protozoology*, 6, 1959, suppl. p. 25.

(*Collège de France, Embryologie expérimentale et Centre de Recherches hydrobiologiques du C.N.R.S. Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DES COMÈTES. — *Spectre de la comète Wilson-Hubbard* (1961 *d*). Note (*) de MM. **Jean Dufay** et **André Baranne**.

La très forte émission du doublet D du sodium, qui caractérise le spectre le 26 juillet 1961, provient sans doute de la température élevée du noyau, assez proche du Soleil, et de sa grande vitesse héliocentrique. Sur un spectre continu à raies de Fraunhofer se détachent aussi les bandes d'émission de NH_2 et de C_2, dont la structure de rotation est partiellement résolue, et, très faiblement, les bandes de CN.

1. La brillante comète 1961 *d* n'a pu être observée en Haute-Provence qu'à l'aube du 26 juillet 1961, près de l'horizon Nord-Est. Elle présentait un noyau quasi ponctuel de couleur jaune orangé, de 3e magnitude environ, et une queue diffuse, un peu dissymétrique, longue d'une quinzaine de degrés, qui ne montre pas de structure fine sur le cliché pris en lumière bleue à 2 h 56 m T. U. (pose : 30 s) au télescope Schmidt de 30 cm de diamètre (F/2).

2. Le spectre du noyau a été photographié sur film Eastman 103 *a* D, avec le spectrographe à réseau monté au foyer coudé du télescope de 193 cm, à la dispersion 50 $\mathring{A}$/mm, l'image de la fente couvrant sur le film 1,8 $\mathring{A}$ (pose : 12 mn, de 3 h 08 m à 3 h 20 m T. U.). Il est surtout caractérisé par l'émission extrêmement forte des raies D du sodium, superposée à un spectre continu à raies de Fraunhofer. Les déplacements Doppler mesurés sur les raies d'absorption solaires (+ 54,2 km/s) et sur les raies d'émission D (— 8,0 km/s), en très bon accord avec les valeurs prévues (+ 53,4 et — 8,0 km/s) (1) prouvent que la lumière solaire diffusée par l'atmosphère et très probablement aussi l'émission crépusculaire du sodium atmosphérique peuvent être mises hors de cause. Une pose de contrôle faite sur le ciel le matin du 29 juillet (le ciel étant couvert le 27 et le 28), dans des conditions identiques à la pose du 26 sur la comète, n'a d'ailleurs donné aucune impression.

L'intensité considérable des raies D en émission peut rendre compte de la couleur du noyau. Elle provient sans doute de sa température élevée à la distance 0,425 U. A. du Soleil (1) et aussi de sa grande vitesse héliocentrique (+ 61,4 km/s). Les radiations solaires capables d'exciter les raies D par résonance optique se trouvaient ainsi déplacées de 1,21 $\mathring{A}$ vers le rouge et déjà pratiquement hors des raies d'absorption.

3. Les autres émissions appartiennent pour la plupart aux molécules NH_2 et C_2. Les bandes violettes de CN, situées dans une région sous-exposée du spectre, sont très faibles et caractérisées seulement par les maximums des branches P et R des bandes (0, 0) et (0, 1) (3 881 et 3 867, 4 215 et 4194 $\mathring{A}$). On n'a pas trouvé trace des émissions de CH ni de C_3.

La bande (0, 9, 0) de NH_2 est assez forte et l'on identifie ses principales composantes, déjà vues dans plusieurs comètes. La bande (0, 11, 0) est aussi bien représentée par les premières raies des branches $^{P}Q_{1,N}$

et ${}^{P}P_{1,N-1}$, observées notamment par P. Swings et T. L. Page ([2]) dans la comète 1947 XII, à une époque où les transitions de NH_2 étaient encore mal connues. La bande (o, 8, o) n'est représentée que par la branche ${}^{R}Q_{0,N}$ en raison de la chute rapide de la sensibilité de l'émulsion vers 6 300 Å. L'extrême faiblesse de la bande (o, 10, o) résulte aussi probablement de la sensibilité réduite du film autour de 5 700 Å. Une radiation 5 383,5 Å pourrait enfin correspondre aux premières raies ${}^{P}Q_{1,N}$ de la bande (1, 7, o). Le tableau I permet de comparer les longueurs d'onde observées dans la comète (corrigées de sa vitesse radiale par rapport à la Terre) à celles que K. Dressler et A. D. Ramsay ([3]) ont mesuré dans le spectre d'absorption de NH_2.

TABLEAU I.

Branche.	Transition de rotation.	Absorption.	Comète.	Absorption.	Comète.
		Bande (o, 9, o).		*Bande* (o, 11, o).	
${}^{P}R_{1,N-1}$	3.0.3-2.1.1	5 963.5-63.6	5 962.6 (2⁻)		
	5.0.5-4.1.3	61.0-61.7			
${}^{P}Q_{1,N}$	1.0.1-1.1.1	5 976.4-76.5		5 428.4	
	3.0.3-3.1.3	77.2-77.1	5 976,7 (6)	29.5	5 428.6 (4)
	5.0.5-5.1.5	76,5-77.2		27.9	
${}^{P}P_{1,N-1}$	1.0.1-1.1.1	5 994.9-95.0	5 994.9 (4)	5 443.8	5 444.1 (3)
	3.0.3-4.1.3	6 019,9-20,0			
${}^{R}R_{1,N}$	2.1.1-1.1.1	6 018,7-20.3	6 019,3 (3)		
${}^{R}R_{1,N-1}$	3.2.1-2.1.1	6 017,4-18,7			
${}^{R}Q_{1,N}$	3.2.1-3.1.3	6 032.3-33.6	6 031.7 (2⁻)		
	5.2.3-5.1.5	30,2-31.2			
		Bande (o, 8, o).			
${}^{R}Q_{0,N}$	2.1.2-2.0.2	6 297.3-98.6			
	4.1.4-4.0.4	6 300.8-01.9	6 300.5 (1)		
	6.1.6-6.0.6	6 299.6-00.1			

4. Les bandes de C_2, très apparentes dans les séquences $v' - v'' = -1$, o et $+1$, montrent un début de résolution de la structure rotationnelle, dont l'étude est rendue malaisée par l'intensité du spectre continu à raies d'absorption. Comme d'habitude le maximum principal est très près de l'arête, du côté violet. Mais un maximum secondaire, parfois assez intense, apparaît à l'emplacement des raies P (24), P (25), quand elles sont assez distantes de l'arête (séquence $v' - v'' = -1$) (tableau II). Celles-ci se superposent dans quelques cas aux raies R (24) d'une bande à niveaux de vibration moins élevés ([4]). Ces raies P et R doivent être effectivement les plus fortes si la température de rotation des bandes de Swan dans les comètes est voisine de 3 000°K, valeur généralement admise. Mais il est surprenant qu'elles donnent des maximums aussi nettement définis. La précision de nos mesures, de l'ordre de $\pm$ 0,1 Å, montre que la forte radiation 5 578,2 Å ne peut être confondue avec la raie [O, 1] 5 577,3 Å ([5]).

TABLEAU II.

Comète.	v', v''.	C_2 ([6]).	Comète.	v', v''.	C_2.
5 635,4 Å (6)....	(0, 1)	35,5 arête	5 165,3 Å (12)...	(0, 0)	65,2 arête
5 628,9 (2+)...	....	29,1 P_1(25), P_2(24)	5 129,2 (4)....	(1, 1)	arête
	....	28,2 P_3(24)	4 736,4 (4)....	(1, 0)	37,1 arête
5 585,0 (7)....	(1, 2)	85,5 arête	4 714,1 (4)....	(2, 1)	15,3 arête
5 578,2 (5)....	....	78,7 P_3(24)		....	14,0 P_1(25), P_2(24)
	(0, 1)	78,7 R_1(24)	4 697,2 } (3)....	(3, 2)	97,6 arête
	(1, 2)	78,5 P_1(26), P_2(25)	4 696,7 }	....	96,9 P_1(24), P_3(23)
	....	77,5 P_3(25)		....	96,8 P_2(24)
5 539,9 (3)....	(2, 3)	40,7 arête		....	96,7 P_1(25), P_3(24)
5 535,5 (2+)...	....	36,1 P_1(24), P_2(23)		(1, 0)	96,5 R_3(24)
	....	35,2 P_1(25), P_2(24), P_3(23)		....	96,4 R_2(25)
5 501,0 (3)....	(3, 4)	01,9 arête		(3, 2)	96,4 P_2(25)
5 496,4 (2)....	....	96,9 P_1(25), P_2(24)	4 684,7 (2+)...	(4, 3)	84,9 arête
	....	96,3 P_3(24)	4 677,5 (3)....	(5, 4)	78,6 arête
	....	96,1 P_1(26), P_2(25)		(2, 1)	77,6 R_3(23)
				....	77,5 R_2(24)
				....	77,3 R_1(25)

Une discussion plus complète exigerait la construction d'un spectre synthétique adapté à la résolution du spectrogramme et à la vitesse héliocentrique de la comète, dans l'hypothèse de l'excitation par fluorescence. Celui qu'a calculé J. Hunaërts ([6]) pour la séquence $v' - v'' = -1$ correspond à une image de la fente couvrant 7 Å sur la plaque.

(*) Séance du 2 avril 1962.

([1]) D'après les éléments de l'orbite calculés par P. Candy (Circulaire n° 1775 de l'Union Astronomique Internationale, Copenhague, 9 octobre 1961).

([2]) *Astrophys. J.*, 108, 1948, p. 526.

([3]) *Phil. Trans. Roy Soc.*, A, 251, 1959, p. 553.

([4]) Une structure analogue, montrant en particulier des maximums nets vers 5 629 et 5 577 Å, a été observée par l'un de nous, au prisme objectif, dans le spectre de la comète 1939 III (J. DUFAY, *Comité National français d'Astronomie, Réunions scientifiques des* 22, 23 *et* 24 *octobre* 1946, p. 32, 1948).

([5]) L'arête de la bande (1,2) de $C_{12}C_{13}$ se trouve près de 5 577 Å, mais son intensité doit être faible, puisque la bande (1, 0) de $C_{12}C_{13}$, la plus caractéristique de la molécule isotopique, ne figure pas sur notre cliché.

([6]) D'après J. HUNAËRTS, *Annales de l'Observatoire Royal de Belgique*, 3e série, 5, 1950, p. 1

(*Observatoires de Haute-Provence, Lyon et Marseille.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur certains espaces vectoriels de fonctions entières.* Note (*) de M. **Maurice Falgas**, présentée par M. Paul Montel.

1. *Définitions et notations.* — ρ est un nombre réel fini strictement positif. Nous désignons par $\mathcal{C}_\rho$ l'ensemble des fonctions réelles k définies sur R et vérifiant les trois propriétés suivantes :

k est continue périodique de période 2π.

Il existe un nombre réel σ et un nombre réel σ' tels que, quel que soit φ, on ait

$$\sigma' \leqq k(\varphi) \leqq \sigma.$$

Si φ_1, φ_2, φ_3 sont des nombres réels, les deux conditions $\varphi_1 \leqq \varphi_2 \leqq \varphi_3$ et $\varphi_3 - \varphi_1 \leqq \pi/\rho$ entraînent

$$k(\varphi_1)\sin\rho(\varphi_3-\varphi_2)+k(\varphi_2)\sin\rho(\varphi_1-\varphi_3)+k(\varphi_3)\sin\rho(\varphi_2-\varphi_1) \geqq 0.$$

On peut montrer aisément que $\rho \leqq 1/2$ entraîne $k \geqq 0$.

$\mathcal{C}_\rho^+$ désignera l'ensemble des fonctions $k \in \mathcal{C}_\rho$ qui vérifient pour tout φ : $k(\varphi) \geqq 0$.

Nous désignerons par $\Delta_\rho(r_0, \varphi_0)$ $(0 < r_0 < \infty, \varphi_0 \in \mathrm{R})$ le domaine du plan complexe limité par la courbe dont l'équation en coordonnées polaires est

$$r = r_0(\cos\rho(\varphi-\varphi_0))^{\frac{1}{\rho}}. \qquad \left(|\varphi-\varphi_0| \leqq \inf\left[\pi, \frac{\pi}{2\rho}\right]\right).$$

(Dans le cas : $\rho < 1/2$, ce domaine contient le point O.)

Un domaine est étoilé par rapport à O si tout segment ayant une extrémité en O et l'autre extrémité en un point du domaine est intérieur au domaine.

Nous dirons qu'un domaine étoilé borné ou non appartient à $\mathcal{G}_\rho$ si et seulement s'il est formé par une réunion de domaines du type précédent. On peut établir une correspondance biunivoque entre les éléments de $\mathcal{G}_\rho$ et les éléments de $\mathcal{C}_\rho^+$ de la manière suivante :

On pose $r_0 = (k(\varphi_0))^{-\rho}$. Lorsque φ_0 décrit R, $\Delta_\rho(r_0, \varphi_0)$ décrit un ensemble de domaines dont nous désignons la réunion par D. Ainsi est définie une application $k \to \mathrm{D}$ de $\mathcal{C}_\rho^+$ dans $\mathcal{G}_\rho$. Inversement, étant donné D, si l'on pose $k(\varphi_0) = \inf_{\Delta_\rho(r,\varphi_0) \subset \mathrm{D}} (1/r^\rho)$ on définit une application $\mathrm{D} \to k$ de $\mathcal{G}_\rho$ dans $\mathcal{C}_\rho^+$. On peut montrer que ces deux applications sont biunivoques et inverses l'une de l'autre. Un élément de $\mathcal{G}_\rho$ et un élément de $\mathcal{C}_\rho^+$ qui se correspondent par ces applications sont dits associés.

On a relativement aux domaines de $\mathcal{G}_\rho$ le théorème suivant :

THÉORÈME 1. — *Si* D *borné ou non appartient à* $\mathcal{G}_\rho$, *si* γ *est un disque ouvert centré en* O, *de rayon* r, *si* θ *est une fonction holomorphe dans* γ *telle que* $\theta(\mathrm{O}) = 0$ *et réalisant une application conforme biunivoque de* γ *dans* D, *si* γ' *est un disque ouvert de centre* O *de rayon* $r' < r$, *alors* $\mathrm{D}' = \theta(\gamma')$ *appartient à* $\mathcal{G}_\rho$.

Dans le cas où D est borné, on aurait encore un théorème analogue en prenant pour θ une fonction holomorphe dans γ' telle que $\theta(\mathrm{O}) = \infty$ et réalisant une application conforme biunivoque de γ' sur $\complement \overline{\mathrm{D}}$ et en prenant $\mathrm{D}' = \complement \overline{\theta(\gamma')}$.

D étant un domaine quelconque connexe, $\mathcal{H}_\mathrm{D}$ désigne l'espace vectoriel des fonctions holomorphes dans D, muni de la topologie de la convergence compacte.

Enfin, dans le cas où $1/2 < \rho < \infty$, si n est l'entier tel que $n-1 \leqq \rho < n$, si E_ρ est la fonction de Mittag-Leffler d'ordre ρ, nous désignons par F_ρ la fonction entière d'ordre ρ définie par

$$\mathrm{F}_\rho(z) = \sum_{\nu=0}^{2n-1} \mathrm{E}_\rho\left(z e^{-i\frac{\pi\nu}{n}}\right).$$

Son indicatrice de croissance est facile à déterminer, elle est bornée inférieurement et supérieurement respectivement par les nombres $\cos(\rho\pi/2n)$ et 1.

2. *Les espaces* $\mathcal{J}_{\rho,k}$. — Soit $k \in \mathcal{C}_\rho$. Nous désignons par $\mathcal{J}_{\rho,k}$ l'espace vectoriel des fonctions entières f qui vérifient la propriété suivante :

Quel que soit ν entier > 0 et quel que soit $\varphi \in \mathrm{R}$, on a

$$\lim_{r\to\infty} f(r e^{i\varphi}) e^{-r^\rho\left(k(\varphi)+\frac{1}{\nu}\right)} = 0.$$

Il est à remarquer que lorsque $k \notin \mathcal{C}_\rho^+$ les fonctions entières d'ordre inférieur à ρ n'appartiennent pas à $\mathcal{J}_{\rho,k}$.

Pour tout f appartenant à $\mathcal{J}_{\rho,k}$ et pour tout $\nu \in \{1, 2, \ldots\}$ nous posons

$$\mathrm{N}_\nu(f) = \sup_{\substack{0 \leqq r < \infty \\ \varphi \in \mathrm{R}}} \left| f(r e^{i\varphi}) e^{-r^\rho\left(k(\varphi)+\frac{1}{\nu}\right)} \right|.$$

Les N_ν sont des normes et définissent sur $\mathcal{J}_{\rho,k}$ une topologie d'espace localement convexe séparé.

Nous dirons que $\mathcal{J}_{\rho,k}$ est de *première espèce* si $k \in \mathcal{C}_\rho^+$. S'il existe φ tel que $k(\varphi) < 0$ nous dirons que $\mathcal{J}_{\rho,k}$ est de *seconde espèce*.

On voit facilement que *dans tous les cas* $\mathcal{J}_{\rho,k}$ *est un espace complet.*

Nous avons les théorèmes suivants :

THÉORÈME 2. — *Si* $a > 0$, *si* f *décrit* $\mathcal{J}_{\rho,k}$, *l'application* $f \to g$ *définie par* $g(z) = \mathrm{F}(az) f(z)$ *est un monomorphisme de* $\mathcal{J}_{\rho,k}$ *dans* $\mathcal{J}_{\rho,k+a^\rho k_0}$.

THÉORÈME 3. — *Si* L *est sur* $\mathcal{J}_{\rho,k}$ *la transformation de Laplace-Borel d'ordre* ρ $(f \to g)$ *définie par*

$$g(z) = \rho \int_0^\infty e^{-t^\rho} t^{\rho-1} f(zt)\, dt,$$

si D *est le domaine de* $\mathcal{G}_{k\rho}$ *associé à* k, *si* $\mathcal{J}_{\rho,k}$ *est de première espèce, alors* L *établit un isomorphisme entre* $\mathcal{J}_{\rho,k}$ *et* $\mathcal{H}_D$.

Enfin le théorème 2 et le théorème 3 entraînent :

THÉORÈME 4. — *Tout espace* $\mathcal{J}_{\rho,k}$ *de première espèce est isomorphe à un sous-espace complet d'un espace* $\mathcal{H}_D$.

Les espaces $\mathcal{J}_{\rho,k}$ possèdent des propriétés qui les apparentent aux espaces appelés par M. Schwartz espaces $\mathcal{H}'''$ et qui admettent comme cas particuliers la plupart des espaces de fonctions indéfiniment dérivables utilisés en théorie des distributions (1).

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) *Cf.* L. SCHWARTZ, *Produits tensoriels topologiques d'espaces vectoriels topologiques. Espaces vectoriels topologiques nucléaires. Applications*, Séminaires de l'Institut H. Poincaré, 1953-1954.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Calcul symbolique dans les algèbres homogènes.* Note (*) de M. **Yitzhak Katznelson**, présentée par M. Jean Leray.

Le but de cette Note est d'indiquer quelques généralisations et applications possibles des résultats obtenus dans une Note précédente ([2]), dont nous gardons la terminologie. Une première généralisation serait de remplacer, dans l'énoncé du théorème 1, la condition « E parfait symétrique » par la condition plus faible « Pour N arbitrairement grand, E contient la somme directe de N ensembles, chacun contenant au moins deux points ».

Cette dernière condition a aussi l'avantage de pouvoir être remplie dans des groupes topologiques qui ne contiennent pas d'ensembles parfaits, tel le groupe Z des nombres entiers.

Dans une direction un peu différente on peut étudier le calcul symbolique d'algèbres homogènes sur R autres que A (R). Nous nous bornons à quelques indications.

Définition. — Une algèbre autoadjointe B sera dite « fortement homogène sur R » si B est une algèbre de Banach de fonctions continues sur R tendant vers zéro à l'infini ($B \subseteq C_0(R)$), ayant R comme son espace d'idéaux maximaux et satisfaisant :

1° $f(x) \in B \Rightarrow f(x+\alpha) \in B$, pour tout α réel;

2° $\| f(x) \| = \| f(x+\alpha) \|$;

3° $f(x+\alpha)$ est continue de R dans B pour toute $f \in B$;

4° Pour tout $\alpha \in R$, $\alpha \neq 0$, $f(x) \rightarrow f(\alpha x)$ est une isométrie de B. (On sait que les conditions 1°, 2° et 3° définissent les algèbres homogènes.)

Soit B une algèbre régulière fortement homogène sur R, contenant A (R) et soit B^* son dual (en tant qu'espace de Banach). On a évidemment $M \subset B^* \subset \hat{L}^\infty$, M étant l'algèbre des mesures finies sur R [dual de $C_0(R)$] et $\hat{L}^\infty$ étant l'espace des pseudo-mesures, dual de A (R).

Soit M_0 la sous-algèbre de M composée des mesures à support dénombrable. Nous dirons qu'une norme $\| \quad \|$ définie sur M_0 est fortement homogène si, pour $\alpha \neq 0$, β réel :

$$\| d\mu(\alpha x + \beta) \| = \| d\mu(x) \|.$$

Les normes induites sur M_0 par M, B^* et $\hat{L}^\infty$ sont fortement homogènes.

On n'a guère à changer dans la démonstration du théorème 1 ([2]) pour obtenir :

Théorème 1. — *S'il existe une norme fortement homogène et multiplicative sur* M_0 *qui soit majorante pour la norme induite par* B^* *et qui soit bornée par, et non égale à la masse totale — seules les fonctions analytiques opèrent dans* B.

A toute mesure $\mu \in M$ correspond l'opérateur de convolution sur B :

$$[\mu] : \ f \to \mu \star f.$$

Comme corollaire du théorème 1 nous obtenons immédiatement :

THÉORÈME 2. — *S'il existe une mesure* $\mu \in M_0$ *telle que*

$$\|[\mu]\| < \text{masse totale de } \mu \text{ (inégalité stricte)},$$

B *est une algèbre d'analyticité.*

Nous ne connaissons aucun exemple d'algèbre fortement homogène sur R, différente de C_0 (R), qui ne soit pas une algèbre d'analyticité.

Le problème du calcul symbolique dans des algèbres quelconques peut souvent, par un procédé d'homogénéisation très simple, être réduit au problème analogue dans des algèbres homogènes ou fortement homogènes. Nous décrivons ce procédé dans le cas des algèbres quotients de A (R).

Soit donc E un ensemble compact sur R. Pour toute $f(x) \in$ A (B) définissons :

(1) $$\|f\|_E = \sup_{\alpha \in R} \|f(x+\alpha)\|_{A\,E},$$

(2) $$\|f\|^E = \sup_{\alpha, \beta \in R} \|f(\alpha x+\beta)\|_{A\,E}.$$

Les complétées de A (R) munies de $\| \ \|_E$ resp. $\| \ \|^E$ seront dénotées par A_E resp. A^E.

THÉORÈME 3. — A_E (*resp.* A^E) *est la plus grande algèbre homogène* (*resp. fortement hom.*) *dont la restriction à* E *coïncide avec* A (E). *Toute fonction qui opère dans* A_E (*resp.* A^E) *opère dans* A (E) *et toute fonction qui opère continuement dans* A (E) *opère dans* A_E *et dans une boule de* A^E.

L'algèbre A^E est évidemment contenue dans A_E et, en général, $A^E \neq A_E$.

THÉORÈME 4. — *a. Une condition suffisante pour que* $A^E =$ A (R) *est que* E *contienne des progressions arithmétiques arbitrairement longues.*

b. Une condition nécessaire pour que $A_E =$ A (R) *est que la mesure de* E *soit positive. Cette condition est même nécessaire pour que toute fonction appartenant localement à* A_E *appartienne localement à* A (R).

Démonstration. — *a. Cf.* ([3]), lemme II.8 et la démonstration du lemme II.9.

b. Sans restreindre la généralité on suppose que $E \subseteq [0, 1]$. La définition de la norme (1) peut aussi être appliquée aux fonctions de A (T) et l'on peut obtenir par complétion l'algèbre A_E (T) qui est homogène sur T et *localement isomorphe à* A_E. Il suffit donc de démontrer que si mes (E) = 0, $A_E (T) \neq$ A (T). Les séries de Hardy-Littlewood :

$$\varphi_\alpha(x) = \sum n^{-\frac{1}{2}-\alpha} e^{icn\log n} e^{inx} \qquad (\alpha > 0)$$

appartiennent uniformément aux classes Lip^α correspondantes [*cf.* Zygmund ([4]), p. 197-199]; leurs normes $\|\varphi_\alpha\|_E$ peuvent être évaluées par

la méthode de Kahane (1) et l'on obtient

$$\| \varphi_\alpha \|_E = o\left(\frac{1}{\alpha - \frac{1}{2}}\right) \qquad \left(\alpha \to \frac{1}{2} + 0\right),$$

tandis que

$$\| \varphi_\alpha \|_{A(T)} = \sum_1 n^{-\frac{1}{2}-\alpha} > \text{Cte} \qquad \left(\alpha - \frac{1}{2}\right)^{-1}.$$

C. Q. F. D.

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) J.-P. KAHANE, *Bull. Soc. math. Fr.*, 85, 1957, p. 221-229.

(2) Y. KATZNELSON, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2514.

(3) Y. KATZNELSON, *Ann. Scient. Éc. Norm. Sup.*, 76, 1959, p. 83-123.

(4) A. ZYGMUND, *Trigonometric Series*, I, Cambridge, 1959.

ÉQUATION DIFFÉRENTIELLE. — *Sur l'existence d'une solution périodique de l'équation différentielle non linéaire :* $\ddot{x} + (0,2)\dot{x} + x/(1-x) = (0,5)\cos\omega t$. Note (*) de M. **Aimé Huaux**, présentée par M. Henri Villat.

Par application du théorème du point uni de Brouwer, nous établissons que l'équation différentielle ci-dessus admet au moins une solution périodique de période $2\pi/\omega$ et nous étendons ce résultat à deux classes beaucoup plus larges d'équations différentielles dans lesquelles un terme présente des pôles.

1. Introduction. — M. G. Boitte [1] a rencontré l'équation différentielle

$$\ddot{x} + (0,2)\dot{x} + \frac{x}{1-x} = (0,5)\cos\omega t \tag{1}$$

dans un problème de Mécanique appliquée; nous établissons, par une méthode inspirée de S. Mizohata et M. Yamaguti [[2], [3]], que cette équation différentielle admet au moins une solution périodique de période $2\pi/\omega$. A cet effet, nous construisons, dans un plan des phases généralisé, un domaine simplement connexe σ délimité par les arcs de courbe suivants :

$$1^\circ\ L' \leqq x \leqq L : \quad P_1(x, y) \to \frac{1}{2}(y - \psi(x))^2 = C; \tag{2}$$

$$2^\circ\ x \leqq L' : \quad P_2(x, y) \to \frac{1}{2} + \Phi(x) - \Phi(L') = C; \tag{3}$$

$$3^\circ\ x \geqq L : \quad P_3(x, y) \to \frac{1}{2}(y - \psi(L))^2 + \Phi(x) - \Phi(L) = C. \tag{4}$$

La signification des symboles est la suivante, en reprenant les notations de Mizohata et Yamaguti :

$$A(x) = \int_0^x a(x)\,dx, \quad x < 1; \qquad \text{ici} \quad a(x) = 0,2; \qquad A(x) = 0,2x;$$

$$\Phi(x) = \int_0^x \varphi(x)\,dx, \quad x < 1; \qquad \text{ici} \quad \varphi(x) = \frac{x}{1-x}; \qquad \Phi(x) = \int_0^x \frac{x\,dx}{1-x};$$

L, nombre positif inférieur à 1;

L', nombre négatif de valeur absolue aussi grande qu'on veut;

$\psi(x)$, fonction linéaire de pente positive passant par les points (L', 0) et (L, ψ(L));

C, constante positive aussi grande qu'on veut.

Il est possible de montrer dans ces conditions, que, pour tout t, on a

$$\frac{dP_i}{dt} < 0 \qquad (i = 1, 2, 3). \tag{5}$$

Pour cela, nous remplaçons l'équation (1) par le système équivalent de deux équations différentielles du premier ordre

$$\dot{x} = y - \mathrm{A}(x), \tag{6}$$

$$\dot{y} = -\varphi(x) + p(t); \tag{7}$$

puis nous calculons $d\mathrm{P}_i/dt$, compte tenu de (6) et (7).

2. Généralisations. — 1° Une conséquence immédiate du paragraphe 1 est la suivante : l'équation différentielle

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + k^2\frac{x}{1-x} = \beta\cos\omega t \tag{8}$$

admet au moins une solution périodique de période $2\pi/\omega$ si γ est une constante positive et si k et β sont des constantes.

2° En reprenant les notations, les calculs et le contour du paragraphe 1, on a :

Théorème 1. — *L'équation différentielle*

$$\ddot{x} + a(x)\dot{x} + \varphi(x) = p(t) \tag{9}$$

admet au moins une solution périodique de même période que $p(t)$ si les conditions suivantes sont remplies :

a. $\varphi(x)$ est continu dans l'intervalle $(-\infty, \alpha)$, $\alpha > 0$, et admet un pôle pour $x = \alpha$; en outre $\lim\limits_{x-\alpha \to -0} \varphi(x) = +\infty$;

b. $\operatorname{sgn} x\, \varphi(x) > 0$ pour $\alpha > x > q_1 \geqq 0$ et $\operatorname{sgn} x\, \varphi(x) > 0$ pour $x < q_2 \leqq 0$;

c. Posons

$$\Phi(x) = \int_0^x \varphi(x)\,dx, \qquad x < \alpha;$$

$$\lim_{x-\alpha \to -0} \Phi(x) = +\infty \qquad \text{et} \qquad \lim_{x \to -\infty} \Phi(x) = +\infty;$$

d. $a(x)$ est continu dans l'intervalle $(-\infty, \alpha)$;

e. Posons

$$\mathrm{A}(x) = \int_0^x a(x)\,dx, \qquad x < \alpha;$$

f.

$$\mathrm{A}(x) > 0, \qquad x \in (q'_1, \alpha), \qquad 0 \leqq q'_1 < x < \alpha;$$

$$\mathrm{A}(x) < 0, \qquad x \in (-\infty, q'_2), \qquad x < q'_2 \leqq 0;$$

g. $p(t + \mathrm{T}) = p(t)$; $p(t)$ est continu pour $t \in [0, \mathrm{T}]$.

3° De la même façon qu'au 2° et qu'au paragraphe 1, on établit le

Théorème 2. — *L'équation différentielle*

$$\ddot{x} + a(x)\dot{x} + \varphi(x) = p(t) \tag{10}$$

admet au moins une solution périodique de même période que $p(t)$ si les conditions suivantes sont remplies :

a. $\varphi(x)$ est continu, $x \in (\alpha, \beta)$, $\alpha > 0$, $\beta < 0$;

b. $x = \alpha$ est un pôle de $\varphi(x)$ et $\lim_{x-\alpha\to -0} \varphi(x) = +\infty$; $x = \beta$ est un pôle de $\varphi(x)$ et $\lim_{x-\beta\to -0} \varphi(x) = -\infty$;

c. $$\operatorname{sgn} x\varphi(x) > 0, \qquad \alpha > x > q_1 \geqq 0,$$
$$\operatorname{sgn} x\varphi(x) > 0, \qquad \beta < x < q_2 \leqq 0;$$

d. Posons
$$\Phi(x) = \int_0^x \varphi(x)\,dx, \qquad \beta < x < \alpha;$$

e. $$\lim_{x-\alpha\to -0} \Phi(x) = +\infty \qquad \text{et} \qquad \lim_{x-\beta\to +0} \Phi(x) = +\infty ;$$

f. Posons
$$\Lambda(x) = \int_0^x a(x)\,dx, \qquad \beta < x < \alpha;$$
$$\Lambda(x) > 0, \qquad x \in [q'_1, \alpha), \qquad 0 \leqq q'_1 < x < \alpha;$$
$$\Lambda(x) < 0, \qquad x \in (\beta, q'_2], \qquad \beta < x < q'_2 \leqq 0;$$

g. $p(t + T) = p(t)$; $p(t)$ est continue, $t \in [0, T]$.

Dans ce dernier cas, les arcs de courbe qui délimitent le domaine σ ont aussi les équations (2), (3), (4) respectivement; les symboles y ont les mêmes significations, à part que $\beta < L' < q_2 \leqq 0$ et $0 \leqq q_1 < L < \alpha$.

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) G. BOITTE, *Étude d'un système mécanique non linéaire*, Manuscrit déposé à la Faculté Polytechnique de Mons, Laboratoire de Mécanique rationnelle, 1961.

(2) S. MIZOHATA et M. YAMAGUTI, *Mem. Coll. Sc. Univ. Kyoto*, Sec. A, 27, 1952, p. 109-113.

(3) G. SANSONE et R. CONTI, *Equazioni Differenziali non Lineari*, 1956, p. 471, Edizioni Cremonese, Rome.

(*Laboratoire de Mécanique rationnelle, Faculté Polytechnique de Mons, Belgique.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Les identités généralisées de Bianchi et de Veblen dans les espaces de Kawaguchi spéciaux.* Note (*) de M. **Triloki Nath Srivastava**, présentée par M. Gaston Julia.

1. *Introduction.* — Soient V_n une variété différentiable de classe C^∞, et x^i ($i = 1, 2, \ldots, n$) un système de coordonnées locales. Si une courbe C est donnée par des équations paramétriques

$$x^i \stackrel{\text{def}}{=} x^i(t) \tag{1.1}$$

et si nous dénotons par $'$ les dérivées par rapport au paramètre t, la variété V_n devient un espace de Kawaguchi spécial par la définition suivante de la longueur de C :

$$S \stackrel{\text{def}}{=} \int \{ A_i x''^i + B \}^{\frac{1}{p}} dt \qquad \left(p \neq \frac{3}{2}\right) \tag{1.2}$$

[*voir* (1), (2)]. Les A_i et B sont des fonctions différentiables de x^i et de x'^i. Si $\tilde{\nabla}_j$ et $\tilde{\nabla}'_j$ sont les dérivées covariantes par rapport à x^j et x'^j nous avons, pour un champ de vecteurs contravariants

$$\tilde{\nabla}_j v^i \stackrel{\text{def}}{=} v^i{}_{,j} - v^i{}_{(k)} \Gamma^k_{(j)} + \Gamma^{*i}_{kj} v^k, \tag{1.3$_a$}$$

$$\tilde{\nabla}'_j v^i \stackrel{\text{def}}{=} v^i{}_{(j)} + C^i_{kj} v^k, \tag{1.3$_b$}$$

où l'indice suivi par une virgule ou bien placé entre les parenthèses indique la dérivée partielle par rapport à x^j ou x'^j, et

$$\Gamma^i \stackrel{\text{def}}{=} [2 A_{l,k} x'^k - B_{(l)}] G^{li}, \tag{1.4$_a$}$$

$$G_{il} \stackrel{\text{def}}{=} [2 A_{i(l)} - A_{l(i)}]. \tag{1.4$_b$}$$

Sous la condition $|G_{il}| \neq 0$ nous pouvons définir G^{ik} par l'équation

$$G_{il} G^{ik} = \delta^k_l, \tag{1.4$_c$}$$

δ^k_l étant le symbole de Kronecker.

Γ^{*i}_{kj} et C^i_{kj} sont deux connexions non symétriques de l'espace.

Einstein (3) a considéré un espace muni d'une connexion non symétrique Γ^i_{jk} ($\Gamma^i_{jk} \neq \Gamma^i_{kj}$) pour lequel il a défini deux dérivées covariantes distinguées par des signes + et — comme suit :

$$u^{\underset{+}{i}}{}_{;j} \stackrel{\text{def}}{=} u^i{}_{,j} + u^k \Gamma^i_{jk}, \tag{1.5$_a$}$$

$$u^{\underset{-}{i}}{}_{;j} \stackrel{\text{def}}{=} u^i{}_{,j} + u_k \Gamma^i_{kj}. \tag{1.5$_b$}$$

Le signe ; indique la dérivée covariante. Le tenseur de courbure est alors donné par

$$R^i{}_{klm} \stackrel{\text{def}}{=} \Gamma^i_{kl,m} - \Gamma^i_{km,l} + \Gamma^i_{sm} \Gamma^s_{kl} - \Gamma^i_{sl} \Gamma^s_{km}. \tag{1.6}$$

Nous trouvons par la règle ci-dessus :

$$(1.7)\qquad \begin{cases} R^{\underset{+}{i}}{}_{klm;n} \overset{\text{def}}{=} R^{i}{}_{klm,n} + \Gamma^{i}_{sn} R^{s}{}_{kln} - \Gamma^{s}_{kn} R^{i}{}_{slm}, \\ R^{\underset{-}{i}}{}_{klm;n} \overset{\text{def}}{=} R^{i}{}_{klm,n} + \Gamma^{i}_{ns} R^{s}{}_{kln} - \Gamma^{s}_{kn} R^{i}{}_{slm}. \end{cases}$$

Un second tenseur de courbure appelé le transposé de $\tilde{R}^{i}{}_{klm}$ se définit alors par

$$(1.8)\qquad \tilde{R}^{i}{}_{klm} \overset{\text{def}}{=} \tilde{\Gamma}^{i}_{kl,m} - \tilde{\Gamma}^{i}_{km,l} + \tilde{\Gamma}^{i}_{sm}\tilde{\Gamma}^{s}_{kl} - \tilde{\Gamma}^{i}_{sl}\tilde{\Gamma}^{s}_{km},$$

où

$$\tilde{\Gamma}^{i}_{jk} \overset{\text{def}}{=} \Gamma^{i}_{kj}.$$

Ici nous nous proposons de généraliser les identités de Bianchi et de Veblen pour les deux tenseurs de courbure de Watanabe ([4]) en utilisant les deux types de dérivées covariantes mentionnés ci-dessus. Nous obtenons les formules suivantes :

2. Les identités de Bianchi généralisées pour le tenseur $\tilde{P}_{jkl}^{\cdot\cdot\cdot i}$ sont

$$(2.1)_a\qquad \tilde{\nabla}'_m \tilde{P}_{\underline{j}\,\underline{k}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{+}} + \tilde{\nabla}'_j \tilde{P}_{\underline{k}\,\underline{m}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{+}} + \tilde{\nabla}'_k \tilde{P}_{\underline{m}\,\underline{j}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{+}} = 0,$$

$$(2.1)_b\qquad \tilde{\nabla}'_m \tilde{P}_{\underline{j}\,\underline{k}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} + \tilde{\nabla}'_j \tilde{P}_{\underline{k}\,\underline{m}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} + \tilde{\nabla}'_k \tilde{P}_{\underline{m}\,\underline{j}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} = 0,$$

$$(2.1)_c\qquad \tilde{\nabla}'_m \tilde{P}_{\underline{j}\,\underline{k}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} + \tilde{\nabla}'_j \tilde{P}_{\underline{k}\,\underline{m}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} + \tilde{\nabla}'_k \tilde{P}_{\underline{m}\,\underline{j}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} = 0,$$

$$(2.1)_d\qquad \tilde{\nabla}'_m \tilde{P}_{\underline{j}\,\underline{k}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} + \tilde{\nabla}'_j \tilde{P}_{\underline{k}\,\underline{m}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} + \tilde{\nabla}'_k \tilde{P}_{\underline{m}\,\underline{j}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} = 0$$

et celles pour le tenseur $R^{*}{}_{jkl}^{\cdot\cdot\cdot i}$ sont données par

$$(2.2)_a\qquad \tilde{\nabla}_m R^{*}{}_{\underline{j}\,\underline{k}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} + \tilde{\nabla}_j R^{*}{}_{\underline{k}\,\underline{m}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} + \tilde{\nabla}_k R^{*}{}_{\underline{m}\,\underline{j}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} = \Gamma^{*i}_{l\underset{\circ}{j}(h)} K_{\underset{\circ}{k}\underset{\circ}{m}}{}^{\cdot h},$$

$$(2.2)_b\qquad \tilde{\nabla}_m R^{*}{}_{\underline{j}\,\underline{k}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} + \tilde{\nabla}_j R^{*}{}_{\underline{k}\,\underline{m}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} + \tilde{\nabla}_k R^{*}{}_{\underline{m}\,\underline{j}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} = \Gamma^{*i}_{l\underset{\circ}{j}(h)} K_{\underset{\circ}{k}\underset{\circ}{m}}{}^{\cdot h},$$

$$(2.2)_c\qquad \tilde{\nabla}_m R^{*}{}_{\underline{j}\,\underline{k}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} + \tilde{\nabla}_j R^{*}{}_{\underline{k}\,\underline{m}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} + \tilde{\nabla}_k R^{*}{}_{\underline{m}\,\underline{j}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} = \Gamma^{*i}_{l\underset{\circ}{j}(h)} K_{\underset{\circ}{k}\underset{\circ}{m}}{}^{\cdot h},$$

$$(2.2)_d\qquad \tilde{\nabla}_m R^{*}{}_{\underline{j}\,\underline{k}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} + \tilde{\nabla}_j R^{*}{}_{\underline{k}\,\underline{m}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} + \tilde{\nabla}_k R^{*}{}_{\underline{m}\,\underline{j}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} = \Gamma^{*i}_{l\underset{\circ}{j}(h)} K_{\underset{\circ}{k}\underset{\circ}{m}}{}^{\cdot h}.$$

Les cercles placés sous les indices indiquent les permutations de ces chiffres. Par exemple :

$$\underset{\circ}{a}\underset{\circ}{b}\underset{\circ}{c} = abc + bca + cab.$$

3. Les identités de Veblen pour le tenseur $\tilde{P}_{jkl}^{\cdot\cdot\cdot i}$ sont données par

$$(3.1)_a\qquad \tilde{\nabla}'_m \tilde{P}_{\underline{j}\,\underline{k}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} + \tilde{\nabla}'_k \tilde{P}_{\underline{m}\,\underline{l}\,\underline{j}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} + \tilde{\nabla}'_l \tilde{P}_{\underline{k}\,\underline{j}\,\underline{m}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} + \tilde{\nabla}'_j \tilde{P}_{\underline{l}\,\underline{m}\,\underline{k}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}}$$
$$+ \tilde{\nabla}'_m \tilde{\mathfrak{P}}_{\underline{j}\,\underline{k}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} - \tilde{\nabla}'_k \tilde{\mathfrak{P}}_{\underline{m}\,\underline{l}\,\underline{j}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} + \tilde{\nabla}'_l \tilde{\mathfrak{P}}_{\underline{k}\,\underline{j}\,\underline{m}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} + \tilde{\nabla}'_j \tilde{\mathfrak{P}}_{\underline{l}\,\underline{m}\,\underline{k}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} = 0,$$

$$(3.1)_b\qquad \tilde{\nabla}'_m \tilde{P}_{\underline{j}\,\underline{k}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} + \tilde{\nabla}'_k \tilde{P}_{\underline{m}\,\underline{l}\,\underline{j}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} + \tilde{\nabla}'_l \tilde{P}_{\underline{k}\,\underline{j}\,\underline{m}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} + \tilde{\nabla}'_j \tilde{P}_{\underline{l}\,\underline{m}\,\underline{k}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}}$$
$$+ \tilde{\nabla}'_m \tilde{\mathfrak{P}}_{\underline{j}\,\underline{k}\,\underline{l}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} + \tilde{\nabla}'_k \tilde{\mathfrak{P}}_{\underline{m}\,\underline{l}\,\underline{j}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} + \tilde{\nabla}'_l \tilde{\mathfrak{P}}_{\underline{k}\,\underline{j}\,\underline{m}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} + \tilde{\nabla}'_j \tilde{\mathfrak{P}}_{\underline{l}\,\underline{m}\,\underline{k}}^{\cdot\;\cdot\;\cdot\;\overset{i}{-}} = 0,$$

$$(3.1)_c \quad \tilde{\nabla}'_m \tilde{\mathrm{P}}^{\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,-}_{\underset{-\,-\,+}{j\,k\,l}} + \tilde{\nabla}'_k \tilde{\mathrm{P}}^{\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,-}_{\underset{-\,-\,+}{m\,l\,j}} + \tilde{\nabla}'_l \tilde{\mathrm{P}}^{\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,-}_{\underset{-\,-\,-}{k\,j\,m}} + \tilde{\nabla}'_j \tilde{\mathrm{P}}^{\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,-}_{\underset{-\,-\,-}{l\,m\,k}}$$
$$+ \tilde{\nabla}'_m \tilde{\mathfrak{P}}^{\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,+}_{\underset{+\,+\,-}{j\,k\,l}} + \tilde{\nabla}_k \tilde{\mathfrak{P}}^{\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,+}_{\underset{+\,+\,+}{m\,l\,j}} + \tilde{\nabla}'_l \tilde{\mathfrak{P}}^{\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,+}_{\underset{+\,+\,-}{k\,j\,m}} + \tilde{\nabla}'_j \tilde{\mathfrak{P}}^{\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,+}_{\underset{+\,+\,+}{l\,m\,k}} = 0,$$

$$(3.1)_d \quad \tilde{\nabla}'_m \tilde{\mathrm{P}}^{\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,-}_{\underset{-\,-\,+}{j\,k\,l}} + \tilde{\nabla}'_k \tilde{\mathrm{P}}^{\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,-}_{\underset{-\,-\,+}{m\,l\,j}} + \tilde{\nabla}'_l \tilde{\mathrm{P}}^{\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,-}_{\underset{-\,-\,-}{k\,j\,m}} + \tilde{\nabla}_j \tilde{\mathrm{P}}^{\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,-}_{\underset{-\,-\,-}{l\,m\,k}}$$
$$+ \tilde{\nabla}'_m \tilde{\mathfrak{P}}^{\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,+}_{\underset{+\,+\,+}{j\,k\,l}} + \tilde{\nabla}_k \tilde{\mathfrak{P}}^{\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,+}_{\underset{+\,+\,-}{m\,l\,j}} + \tilde{\nabla}'_l \tilde{\mathfrak{P}}^{\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,+}_{\underset{+\,+\,+}{k\,j\,m}} + \tilde{\nabla}'_j \tilde{\mathfrak{P}}^{\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,+}_{\underset{+\,+\,-}{l\,m\,k}} = 0$$

et celles pour le tenseur $\mathrm{R}^{\star\,\cdot\,\cdot\,i}_{\;jkl}$ s'écrivent comme suit :

$$(3.2)_a \quad \tilde{\nabla}_m \mathrm{R}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,-}_{\;\underset{-\,-\,+}{j\,k\,l}} + \tilde{\nabla}_k \mathrm{R}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,-}_{\;\underset{-\,-\,+}{m\,l\,j}} + \tilde{\nabla}_l \mathrm{R}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,-}_{\;\underset{-\,-\,-}{k\,j\,m}} + \tilde{\nabla}_j \mathrm{R}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,-}_{\;\underset{-\,-\,-}{l\,m\,k}}$$
$$+ \tilde{\nabla}_m \tilde{\mathfrak{R}}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,+}_{\;\underset{+\,+\,-}{j\,k\,l}} + \tilde{\nabla}_k \tilde{\mathfrak{R}}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,+}_{\;\underset{+\,+\,-}{m\,l\,j}} + \tilde{\nabla}_l \tilde{\mathfrak{R}}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,+}_{\;\underset{+\,+\,+}{k\,j\,m}} + \tilde{\nabla}_j \tilde{\mathfrak{R}}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,+}_{\;\underset{+\,+\,+}{l\,m\,k}}$$
$$= 2\Gamma^{\star i}_{\underline{jk}(h)} \mathrm{K}_{ml}^{\;\cdot\;h} + 2\Gamma^{\star i}_{\underline{lj}(h)} \mathrm{K}_{km}^{\;\cdot\;h} + 2\Gamma^{\star i}_{\underline{ml}(h)} \mathrm{K}_{jk}^{\;\cdot\;h} + 2\Gamma^{\star i}_{\underline{km}(h)} \mathrm{K}_{lj}^{\;\cdot\;h},$$

$$(3.2)_b \quad \tilde{\nabla}_m \mathrm{R}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,-}_{\;\underset{-\,-\,+}{j\,k\,l}} + \tilde{\nabla}_k \mathrm{R}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,-}_{\;\underset{-\,-\,+}{m\,l\,j}} + \tilde{\nabla}_l \mathrm{R}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,-}_{\;\underset{-\,-\,-}{k\,j\,m}} + \tilde{\nabla}_j \mathrm{R}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,-}_{\;\underset{-\,-\,-}{l\,m\,k}}$$
$$+ \tilde{\nabla}_m \tilde{\mathfrak{R}}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,+}_{\;\underset{+\,+\,+}{j\,k\,l}} + \tilde{\nabla}_k \tilde{\mathfrak{R}}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,+}_{\;\underset{+\,+\,+}{m\,l\,j}} + \tilde{\nabla}_l \tilde{\mathfrak{R}}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,+}_{\;\underset{+\,+\,-}{k\,j\,m}} + \tilde{\nabla}_j \tilde{\mathfrak{R}}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,+}_{\;\underset{+\,+\,-}{l\,m\,k}}$$
$$= 2\Gamma^{\star i}_{\underline{jk}(h)} \mathrm{K}_{ml}^{\;\cdot\;h} + 2\Gamma^{\star i}_{\underline{lj}(h)} \mathrm{K}_{km}^{\;\cdot\;h} + 2\Gamma^{\star i}_{\underline{ml}(h)} \mathrm{K}_{jk}^{\;\cdot\;h} + 2\Gamma^{\star i}_{\underline{km}(h)} \mathrm{K}_{lj}^{\;\cdot\;h},$$

$$(3.2)_c \quad \tilde{\nabla}_m \mathrm{R}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,-}_{\;\underset{-\,-\,+}{j\,k\,l}} + \tilde{\nabla}_k \mathrm{R}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,-}_{\;\underset{-\,-\,+}{m\,l\,j}} + \tilde{\nabla}_l \mathrm{R}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,-}_{\;\underset{-\,-\,-}{k\,j\,m}} + \tilde{\nabla}_j \mathrm{R}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,-}_{\;\underset{-\,-\,-}{l\,m\,k}}$$
$$+ \tilde{\nabla}_m \tilde{\mathfrak{R}}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,+}_{\;\underset{+\,-\,-}{j\,k\,l}} + \tilde{\nabla}_k \tilde{\mathfrak{R}}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,+}_{\;\underset{+\,+\,+}{m\,l\,j}} + \tilde{\nabla}_l \tilde{\mathfrak{R}}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,+}_{\;\underset{+\,+\,-}{k\,j\,m}} + \tilde{\nabla}_j \tilde{\mathfrak{R}}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,+}_{\;\underset{+\,+\,+}{l\,m\,k}}$$
$$= 2\Gamma^{\star i}_{\underline{jk}(h)} \mathrm{K}_{ml}^{\;\cdot\;h} + 2\Gamma^{\star i}_{\underline{lj}(h)} \mathrm{K}_{km}^{\;\cdot\;h} + 2\Gamma^{\star i}_{\underline{ml}(h)} \mathrm{K}_{jk}^{\;\cdot\;h} + 2\Gamma^{\star i}_{\underline{km}(h)} \mathrm{K}_{lj}^{\;\cdot\;h},$$

$$(3.2)_d \quad \tilde{\nabla}_m \mathrm{R}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,-}_{\;\underset{-\,-\,+}{j\,k\,l}} + \tilde{\nabla}_k \mathrm{R}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,-}_{\;\underset{-\,-\,+}{m\,l\,j}} + \tilde{\nabla}_l \mathrm{R}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,-}_{\;\underset{-\,-\,-}{k\,j\,m}} + \tilde{\nabla}_j \mathrm{R}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,-}_{\;\underset{-\,-\,-}{l\,m\,k}}$$
$$+ \tilde{\nabla}_m \tilde{\mathfrak{R}}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,+}_{\;\underset{+\,+\,+}{j\,k\,l}} + \tilde{\nabla}_k \tilde{\mathfrak{R}}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,+}_{\;\underset{+\,+\,-}{m\,l\,j}} + \tilde{\nabla}_l \tilde{\mathfrak{R}}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,+}_{\;\underset{+\,+\,+}{k\,j\,m}} + \tilde{\nabla}_j \tilde{\mathfrak{R}}^{\star\,\cdot\,\cdot\,\cdot\, i\,+}_{\;\underset{+\,+\,-}{l\,m\,k}}$$
$$= 2\Gamma^{\star i}_{\underline{jk}(h)} \mathrm{K}_{ml}^{\;\cdot\;h} + 2\Gamma^{\star i}_{\underline{lj}(h)} \mathrm{K}_{km}^{\;\cdot\;h} + 2\Gamma^{\star i}_{\underline{ml}(h)} \mathrm{K}_{jk}^{\;\cdot\;h} + 2\Gamma^{\star i}_{\underline{km}(h)} \mathrm{K}_{lj}^{\;\cdot\;h};$$

où $\tilde{\mathfrak{R}}^{\star\,\cdot\,\cdot\,i}_{\;jkl}$ et $\tilde{\mathfrak{P}}^{\cdot\,\cdot\,i}_{jkl}$ sont les transposées de $\mathrm{R}^{\star\,\cdot\,\cdot\,i}_{\;jkl}$ et de $\tilde{\mathrm{P}}^{\cdot\,\cdot\,i}_{jkl}$ respectivement et

$$2\Gamma^{\star i}_{\underline{jk}} = \Gamma^{\star i}_{jk} + \Gamma^{\star i}_{kj}.$$

(*) Séance du 19 mars 1962.

(¹) A. KAWAGUCHI, *Proc. Imp. Acad.*, 12, 1936, p. 205-208.

(²) A. KAWAGUCHI, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 44, 1938, p. 153-167.

(³) S. WATANABE, *The tensor* (New Series), 7, nº 2, juin 1957, p. 130-136.

(⁴) T. N. SRIVASTAVA et R. S. MISHRA, *The Tensor* (New Series), 11, nº 1, janvier 1961, p. 43-50.

(⁵) AL. EINSTEIN, *Canad. J. Maths.*, 2, 1950, p. 120-128.

(⁶) S. K. KAUL et R. S. MISHRA, *The Tensor* (New Series), 8, 1958, p. 159-164.

(Faculté des Sciences, Departement des mathématiques Université d'Ottawa.)

CALCUL DES PROBABILITÉS ET ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les fonctions presque périodiques des classes* B_p *de Besicovitch.* Note (*) de M. **Albert Tortrat**, présentée par M. Maurice Fréchet.

Cette Note complète les résultats d'une Note précédente (1), concernant le classement des fonctions presque périodiques de Besicovitch ($f \in B_p$), en rapport avec la répartition asymptotique des valeurs de ces fonctions. Elle corrige aussi un argument erroné : la représentation de chaque classe ainsi obtenue sur un même tore de dimension dénombrable n'est possible que lorsque la base du spectre de Fourier commun à ces fonctions est entière ou lorsqu'on se ramène à ce cas par affinité sur la variable t.

1. Théorème 1. — *Soit* C (II) *l'ensemble des fonctions* g *continues et bornées, définies sur le plan complexe* II. *Soit* $f \in B_p$.

Alors $g(f) \in B_q$ *pour toute* $g \in C$ (II) *et tout* $q \geqq 1$.

Corollaire. — *La moyenne asymptotique* $\mathfrak{M} g(f)$ *existe pour toute* g, *donc la répartition* μ_T *définie par les valeurs de* f *sur* $[-T, T]$, *converge faiblement vers une limite* μ.

Démonstration. — $\| f \|_p$ désigne la norme de Weil :

$$\| f \|_p^p = \overline{\lim_{T \to \infty}} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} | f(t) |^p \, dt.$$

Il existe une suite de $f_n \in B_0$ (classe de Bohr des fonctions presque périodiques avec la norme uniforme) telle que

$$\| f - f_n \|_p \underset{n \to \infty}{\longrightarrow} 0.$$

Soit $| g | \leqq M$, g de C (II). On a $g(f_n) \in B_0$.

1° La mesure μ_T de l'ensemble $e_A = \{ t : | f |^p > A \}$, est asymptotiquement majorée par $1/A \| f \|_p^p$, donc arbitrairement petite avec $1/A$.

2° Soit $\eta(\varepsilon)$ le module d'uniforme continuité de $g(z)$ pour $| z |^p \leqq A + 1$, la contribution à

$$\frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} | g(f_n) - g(f) |^q \, dt \tag{1}$$

de la partie $| f |^p \leqq A$, $| f - f_n | \leqq \eta$, est $\leqq \varepsilon^q$, indépendamment de n; celle de la partie : $| f |^p > A$ *ou* $| f - f_n | > \eta$, est majorée par

$$(2M)^q \left[\mu_T(e_A) + \frac{\alpha_T(n)}{\eta^p} \right], \qquad \text{avec} \quad \alpha_T(n) = \frac{1}{2T} \int_{-T}^{T} | f - f_n |^p \, dt,$$

d'où :

3°

$$\| g(f_n) - g(f) \|_q^q \leqq \varepsilon^q + (2M)^q \left[\frac{1}{A} \| f \|_p^p + \frac{\| f - f_n \|_p^p}{\eta^p} \right].$$

Choisissant ε arbitrairement petit, puis A assez grand pour que le deuxième terme soit $\leq \varepsilon^q$, on a

$$\| g(f_n) - g(f) \|_q^q \leq 3\varepsilon^q,$$

pour tout n assez grand : n tel que $\| f - f_n \|_p \leq \eta . \varepsilon/[2M]^{q/p}$.

Ainsi $g(f)$, limite en q norme (tout $q > 0$) de $g(f_n) \in B_0$, est bien de B_q (tout $q \geq 1$).

2. Théorème II. — *Soit $f_0 \in B_p$, de série de Fourier :*

$$\sum_1^\infty \alpha_k^0 \, e^{i\xi_k t}.$$

Lorsqu'on modifie les arguments des α_k^0 dont l'indice appartient à une base du système des ξ_k, soit $k \in I$, $\alpha_k = e^{ix_k^0} \alpha_k^0$, et les autres α_k suivant les relations linéaires liant les autres ξ_k à ceux-là, on obtient la série de Fourier d'une fonction $f \in B_p$, de même répartition asymptotique μ dans Π :

$$(2) \qquad \sum_1^\infty \alpha_k \, e^{i\xi_k t}.$$

Démonstration. — Soit $\sigma_N^0(t)$ une suite de polynomes trigonométriques de Bochner-Fejer approchant f_0 :

$$(3) \qquad \sigma_N^0(t) = \sum_{\text{finie}} d_k^{(N)} \alpha_k^0 \, e^{i\xi_k t}.$$

Posons

$$(4) \qquad \sigma_N(t) = \sum_{\text{finie}} d_k^{(N)} \alpha_k \, e^{i\xi_k t}, \qquad \text{mêmes } d_k^N \text{ et } \sum \text{ qu'en (2)}.$$

Soit $N' > N$, on a

$$(5) \qquad \| \sigma_{N'}(t) - \sigma_N(t) \|_p = \| \sigma_{N'}^0(t) - \sigma_N^0(t) \|_p = \| Z_{N'} - Z_N \|_p ;$$

Z_N et $Z_{N'}$ étant des fonctions définies sur un tore $\mathcal{T}_{N'}$ à un nombre fini de dimensions ([2]), par $\sigma_N^0(t)$, $\sigma_{N'}^0(t)$:

$$Z_N(P_t^0) = \sigma_N^0(t), \qquad Z_N(P_t) = \sigma_N(t) ;$$

P_t^0 est la trajectoire $x_i \equiv \xi_i t$ (modulo $2\pi q_{N'}$), $q_{N'}$ est un entier relatif au tore $\mathcal{T}_{N'}$, de côtés $2\pi q_{N'}$ (q_N divise $q_{N'}$ si $N < N'$). P_t est la trajectoire $x_i \equiv x_i^0 + \xi_i t$, $i \in I$.

Les théorèmes de Hermann-Weyl (ergodisme sur $\mathcal{T}_{N'}$) assurent en effet que sur *toute* trajectoire, la moyenne asymptotique de $| Z_N - Z_{N'} |^p$, soit $\| \sigma_N(t) - \sigma_{N'}(t) \|_p^p$, égale $\| Z_N - Z_{N'} \|_p^p$, cette quantité étant calculée avec la mesure uniforme sur $\mathcal{T}_{N'}$.

Ainsi si la suite $\sigma_N^0(t)$ est de Cauchy, toute suite $\sigma_N(t)$ en est une et, d'après le théorème de Marcenkiewicz ([3]), converge en p-norme, donc vers $f \in B_p$, de série de Fourier (2). La répartition $\mu_{N,T}$ des valeurs de σ_N

sur [— T, T] converge faiblement vers μ_T, répartition des valeurs de f (sur [— T, T]), lorsque $N \to \infty$, et lorsque $T \to \infty$, converge faiblement vers celle, $\mu_{N'}$, de $Z_{N'}$, quelle que soit f de la classe définie par f_0 (et la base choisie); puisque $\mu_T \to \mu$ (corollaire du théorème 1), μ ne dépend pas de f, c'est la limite de la répartition μ_N définie par Z_N.

3. Lorsque la base n'est pas entière et que $q_N \underset{N \to \infty}{\nearrow} \infty$, il n'y a pas de tore fixe de représentation de toutes les Z_N, donc pas de tore de représentation de toutes ces f de la même classe; les arguments des α_k/α_k^0 doivent être parfaitement précisés et non seulement modulo 2π (ou $2\pi q_N$) puisqu'ils commandent tous les x_j^0, $j \notin I$. Le choix du point origine de la trajectoire est précisé successivement sur des tores $\mathcal{T}_N$ de côtés $2\pi q_N$ croissant avec N.

On ne peut parler en ce cas de convergence en moyenne d'ordre p, sur un tore commun (ou R^∞), des Z_N vers une limite Z qui admettrait aussi μ pour répartition, il n'y a pas de mesure sur R^∞ pour sous-tendre une telle convergence.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1723.

(2) Il faut ici corriger la définition donnée dans la Note en référence, si la base n'est pas entière.

(3) *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 157.

MÉCANIQUE DES SOLS. — *Remarque sur l'élasticité et l'anisotropie des matériaux pulvérulents.* Note (*) de MM. **Jean Biarez** et **Klaus Wiendieck**, présentée par M. Albert Caquot.

Partant de la loi de Hertz, divers auteurs ont montré qu'une variation de pression uniforme σ_i, sur un empilage de billes de même diamètre, provoquait une déformation élastique selon une loi semi-cubique

$$\frac{\sigma_i}{\left(\frac{l}{L}\right)^{\frac{3}{2}}} = \frac{4}{3K}\frac{E_0}{(1-\eta_0)^2},$$

où :

l est la variation de la distance L de deux points;

E_0, η_0 sont respectivement module d'élasticité et coefficient de Poisson du matériau formant les billes;

K est un coefficient de forme, dépendant du type d'assemblage.

Dantu a étudié le type dodécaèdre; Sirieys les autres types :

Espace associé.	Tétraèdre.	Cube.	Octaèdre.	Dodécaèdre.
Porosité n	0,7	0,48	0,40	0,25
K	$\frac{27}{8}\sqrt{3}$	4	$\frac{3\sqrt{2}}{2}$	$\sqrt{2}$

Les échantillons réels de billes ont une porosité légèrement plus faible que le type octaèdre. Quoique l'assemblage ne soit pas régulier, l'expérience montre qu'avec les billes, et avec le sable, on obtient une loi élastique semi-cubique sous variation de pression uniforme (*fig.* 1 et 2).

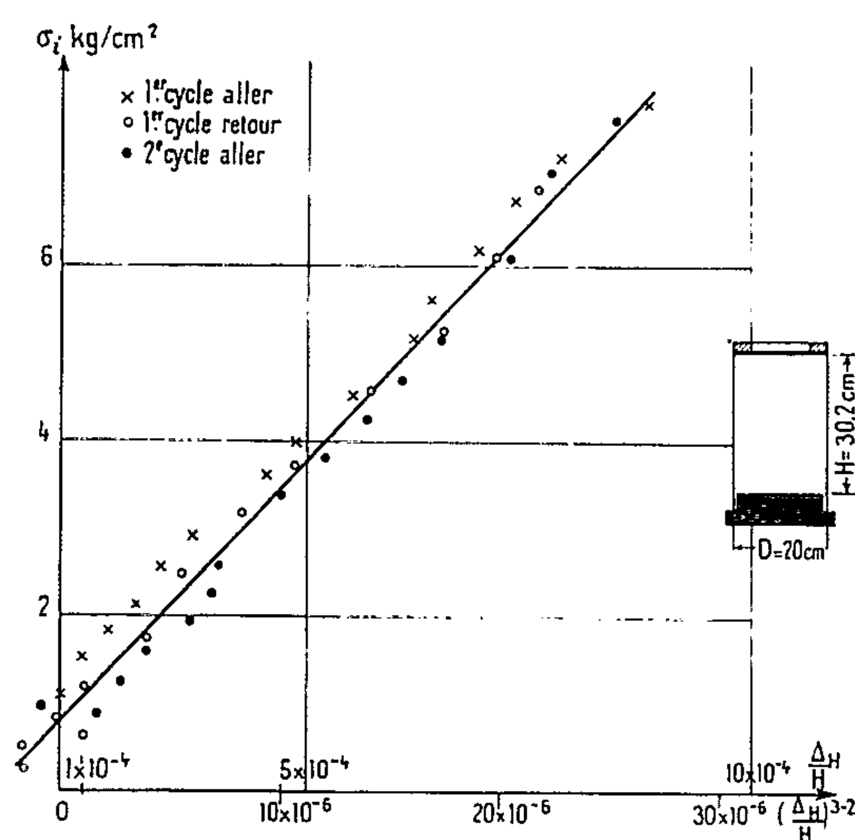


Fig. 1.

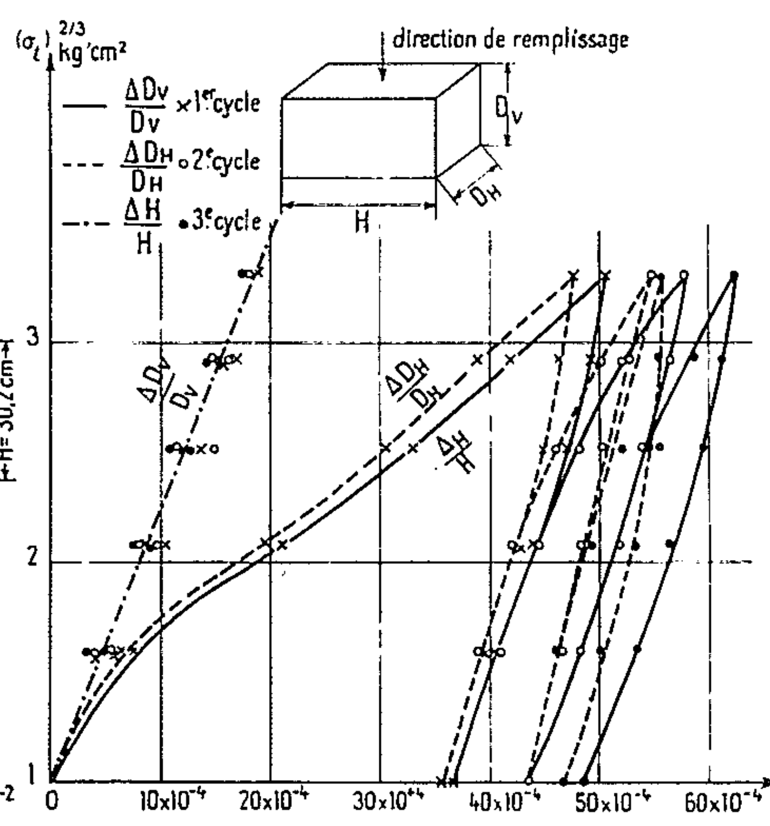


Fig. 2.

Fig. 1. — Déformations sous état de contrainte isotrope σ_i d'un échantillon de billes de verre (1re série, essais n° 5). Bille de verre : 2R = 1 mm; échantillon vibré : $\gamma_d = 1{,}87$.

Fig. 2. — Cycles de pression uniforme après remplissage latéral (D_v) (échelle en $\sigma^{2/3}$).

Les essais ont été effectués sur des échantillons parallélépipédiques de dimensions 14 × 14 × 30 cm (*photo*). Les déformations étaient déterminées par des comparateurs au centième de millimètre.

On a fait varier les contraintes selon l'un des axes de l'échantillon, pour définir approximativement un module d'élasticité E pour chaque pression moyenne σ_i (¹).

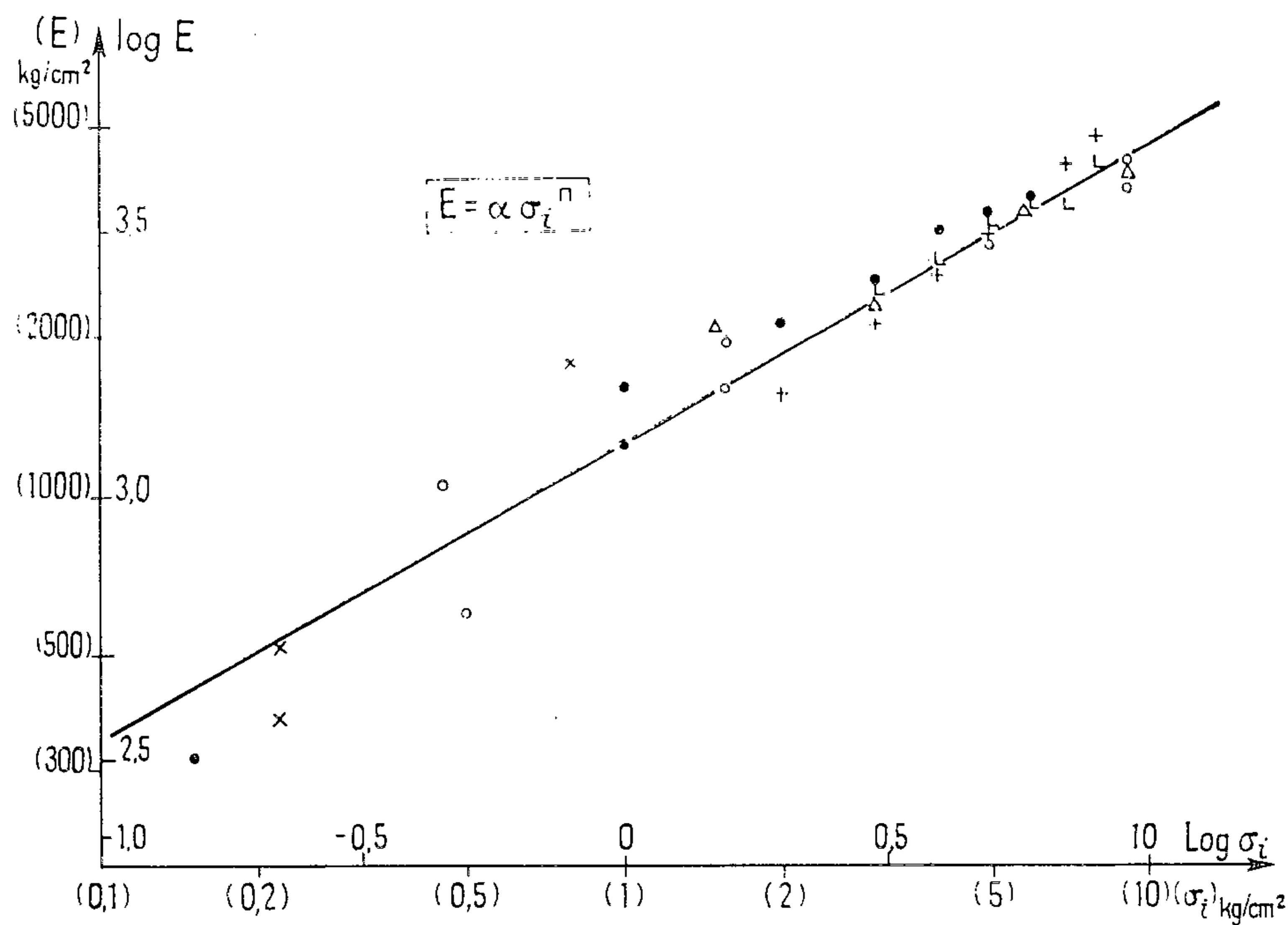


Fig. 3.

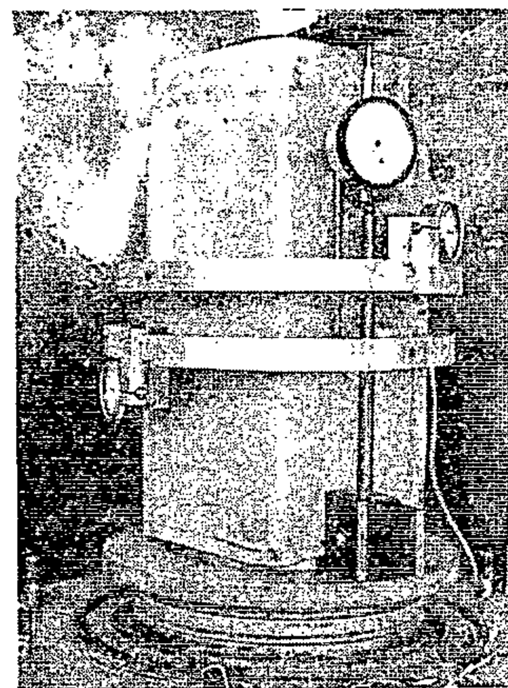


Photo 1.

Fig. 3. — Module d'élasticité du sable en fonction de la pression moyenne σ_i.
Compressions monoaxiales dans l'appareil triaxial, 3ᵉ cycle (réversible).

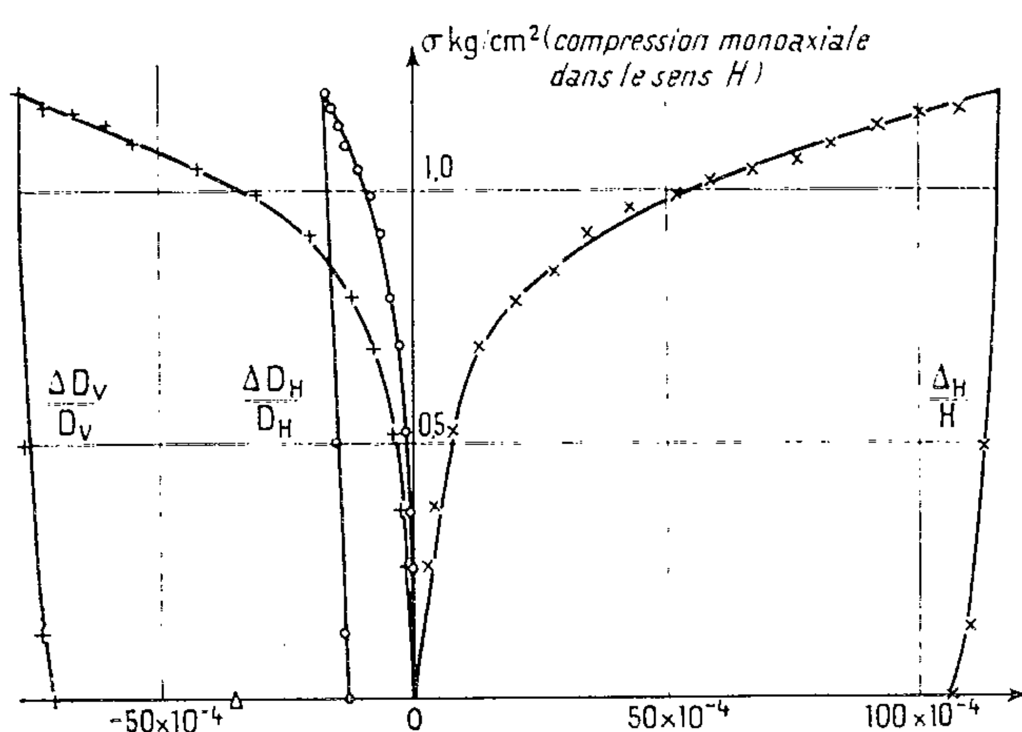


Fig. 4.

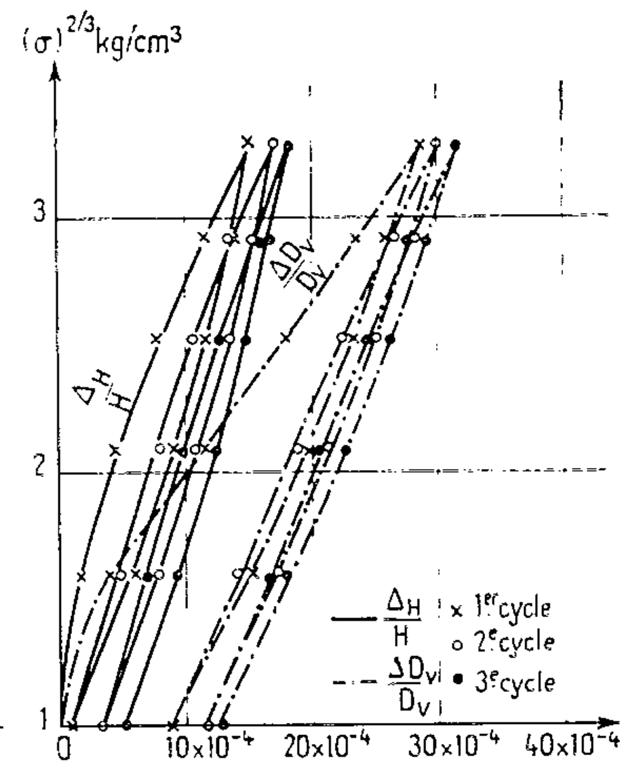


Fig. 5.

Fig. 4. — Écrasement axial sous σ_i = 1 kg/cm² (sable : 0,1 mm).
Fig. 5. — Cycles de pression uniforme après déviateur : ΔH/H = 1,2 %.

Des expériences nombreuses moins précises semblent montrer que la loi est de la forme

$$E = \alpha(\sigma_i)^n.$$

Pour du sable concassé (*fig.* 3), nous avons obtenu pour n une valeur un peu inférieure à 2/3. La lettre α représente une constante voisine de 1260 pour ce sable, E et σ_i étant en kilogrammes par centimètre carré.

Lors du premier cycle de variation de pression uniforme, on observe, en général, une déformation anisotrope, irréversible, plus petite dans la direction du remplissage du moule, et ici orientée parallèlement à l'arête D_0 de l'échantillon (*fig.* 2). L'anisotropie est encore visible si l'on augmente les contraintes selon un axe (H) normal à celui du remplissage (*fig.* 4); la déformation est plus grande dans la direction de remplissage. Dans ces cas, les déformations irréversibles tendent à diminuer l'anisotropie du matériau là où l'état de contrainte est isotrope.

Si la compression axiale précédente produit une déformation irréversible assez grande, elle crée une nouvelle anisotropie. En faisant varier la pression uniforme (*fig.* 5), la déformation est cette fois plus petite dans le sens de la compression axiale; cette compression ne peut faire disparaître l'anisotropie initiale que si le déviateur de contrainte est nettement plus important que celui provoqué par la pesanteur lors du remplissage de l'échantillon.

Les assemblages de billes ou de sable semblent donc obéir à une loi élastique semi-cubique; leurs propriétés mécaniques dépendent des déformations irréversibles antérieures.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) A. Caquot et J. Kerisel, *Traité de Mécanique des Sols*, Gauthier-Villars, Paris, 1956.

(Laboratoires de Mécanique des Fluides, Faculté des Sciences, Grenoble.)

ASTROPHYSIQUE. — *Variations spectrales cycliques de* HD 174237.
Note (*) de Mlle **Marie Lacoarret**, présentée par M. André Danjon.

La comparaison d'un grand nombre de spectres de HD 174237 a permis de mettre en évidence deux types de variations spectrales : 1° une variation d'intensité de raie de Balmer en absorption avec une période de 2 ans et 11 mois; 2° un cycle de variations rapides du contour de la raie H_α en émission égale à environ 5,75 jours. La rotation rapide de ce type d'étoiles pourrait être la cause de ce phénomène.

L'étude des variations cycliques du spectre de HD 174237 comprendra deux parties distinctes : 1° la détermination des variations lentes d'intensité des raies de l'hydrogène en absorption; 2° l'évaluation du cycle des variations rapides du contour de la raie H_α en émission.

1. L'étude de 97 spectres obtenus à l'observatoire de Haute-Provence, à l'aide du spectrographe à prisme C, attaché au télescope de 120 cm, a permis de mettre en évidence des variations d'intensité des raies Balmer en absorption. La dispersion est de 115 Å/mm à H_γ. Ce travail est basé sur la moyenne des largeurs équivalentes des raies H_γ, H_δ et H_ε, dont les mesures ont été faites sur des enregistrements au microphotomètre Moll. Le tableau ci-contre fournit les données nécessaires à la construction de la courbe des variations.

Date.	N.	W_m.	*m*.
Juillet 1953	4	4.77	-
Septembre 1954	2	4.87	-
Juin 1955	5	3.42	0.53
» 1956	4	4.75	0.28
Juillet 1956	1	4.86	-
Septembre 1957	13	3.86	0.28
» 1958	11	4.40	0,31
Avril 1959	14	4.72	0.23
Juillet 1959	4	4.87	0.24
Mars 1960	8	5.33	0.26
Juin 1960	4	5.00	0.28
Octobre 1960	4	4.67	0.19
Décembre 1960	10	4.64	0.08
Février-mars 1961	8	4.72	0.07
Juillet-août 1961	5	4.83	0.27

1re *colonne* : la date.

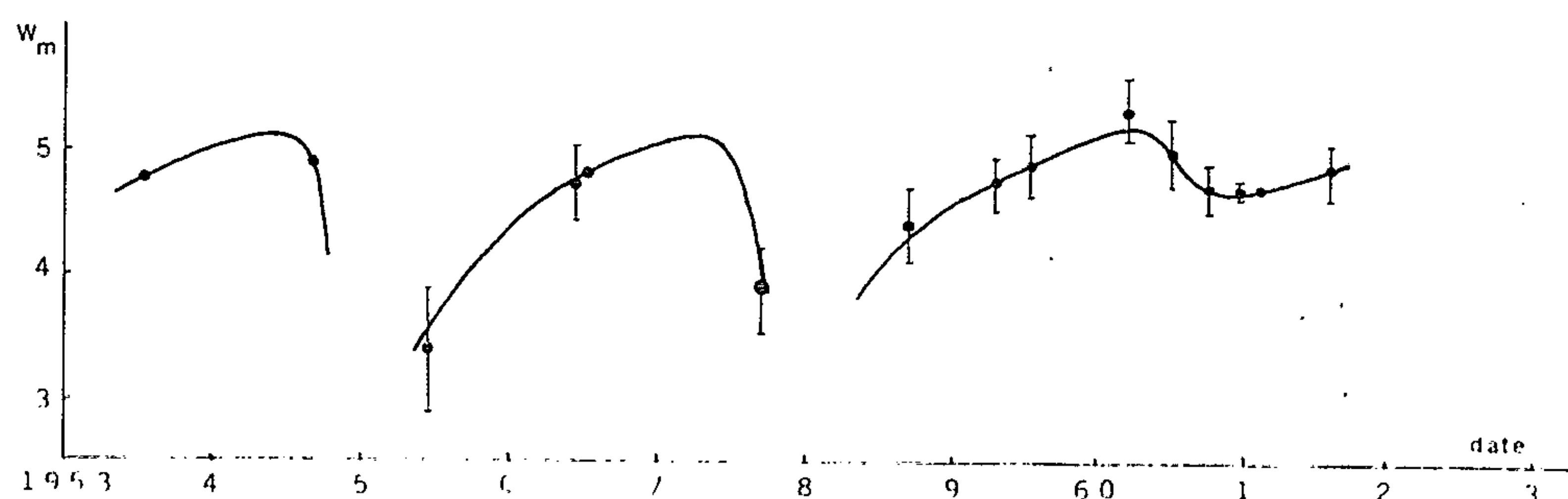
2e *colonne* : le nombre de spectres utilisés (chaque série comprenant des clichés pris dans un intervalle de temps inférieur à 15 jours).

3e *colonne* : la moyenne des largeurs équivalentes des raies H_γ, H_δ, H_ε. On a fait d'abord la moyenne pour chaque spectre (W_i) suivant la qualité du cliché, on lui a attribué un poids (a_i) dont il a été tenu compte dans la moyenne générale $\sum a_i w_i / \sum a_i$.

4e *colonne* : la moyenne des écarts pour chaque série.

La courbe représentant W_m en fonction du temps pour les trois raies considérées montre une variation cyclique assez régulière dont on peut évaluer la période à 2 ans et 11 mois environ. La courbe relative aux

largeurs équivalentes de H_β a la même allure, malgré une plus grande dispersion des valeurs. La raie H_α évolue également de la même manière mais elle apparaît en émission aux époques correspondant aux minimums des W_m des autres raies. Ces derniers semblent d'ailleurs de moins en moins profonds, ce qui paraît confirmé par le fait que l'émission à H_α est beaucoup plus faible en 1961 qu'en 1959.



2. Les variations de la raie H_α en émission ont déjà été signalées (1). La comparaison d'un grand nombre de spectres, pris au télescope de 80 cm de l'observatoire de Haute-Provence, à l'aide du spectrographe à réseau F (dispersion 100 Å/mm) a permis d'en déterminer la périodicité.

Une première série de clichés pris en février 1959, montre nettement la variation du contour. D'une émission large entourée de deux ailes d'absorption, la raie H_α se décompose parfois en deux composantes d'émission séparées par un centre plus fin d'absorption. Le calcul du profil, compte tenu de l'absorption stellaire sous-jacente, calculée par rapport à l'absorption de H_β, permet de déceler la présence à peu près constante du centre fin d'absorption, dont le déplacement et peut-être l'intensité varient au cours du cycle.

Cependant, en raison de la faible dispersion utilisée, une étude quantitative du phénomène présente trop d'incertitude pour être valable. Il est en effet difficile d'évaluer la raie d'absorption sous-jacente et surtout de déterminer sa position par rapport à l'émission quand les ailes de la raie sont mal définies. Nous nous limiterons donc à une étude qualitative qui sera parfaite plus tard sur des spectres à plus grande dispersion.

Plusieurs séries successives ont été étudiées et le phénomène observé semble à peu près périodique. Bien que l'intensité de l'émission soit beaucoup moins grande en 1961 qu'en 1959 la période des variations de contour ne paraît pas avoir varié. On peut l'estimer à environ 5,75 jours. En outre, du 12 février 1959 au 28 juillet 1961 (époque du dédoublement de la raie), nous obtenons un multiple entier de 5,75 jours. Il semblerait donc que cette périodicité se maintienne, ce qu'il est impossible d'affirmer en raison de la discontinuité des observations et du fait qu'il n'est pas possible de déceler les variations sur nos spectres à faible dispersion tant que H_α n'a pas d'émission visible.

Les phénomènes ci-dessus sont caractéristiques d'un certain nombre d'étoiles Be bien que, en général, ils soient beaucoup moins rapides. On sait que ce type d'étoiles possède des vitesses de rotation très grandes par rapport aux étoiles normales. Slettebak a mesuré ces vitesses pour plusieurs d'entre elles. C'est $V \sin i$ qui est directement accessible à l'observation, par conséquent, on obtient seulement une valeur minimale. De telles vitesses de rotation peuvent être la cause d'instabilités dont le mécanisme complexe n'a pas encore été entièrement élucidé. Dans les régions équatoriales de l'étoile, la force centrifuge devient supérieure aux forces de gravitation, et, de ce fait, une éjection de matière peut avoir lieu. Une atmosphère étendue, de faible densité, est ainsi formée, sans doute sous la forme d'un anneau équatorial, source de raies d'émission. Le centre fin d'absorption est dû, dans cette hypothèse, à la partie de l'enveloppe vue en projection sur le disque stellaire, ce qui n'explique pourtant pas les variations de cette partie de la raie.

Le processus d'éjection de matière doit être un phénomène à peu près permanent, puisqu'il est lié à la grandeur de la vitesse de rotation. L'enveloppe qui en résulte augmente jusqu'à une certaine limite, à partir de laquelle elle devient instable et commence à se dissiper soit vers l'extérieur si l'énergie cinétique des particules est suffisante, soit en retombant sur l'étoile. Une telle évolution doit être à peu près cyclique; elle permet de rendre compte approximativement des variations à longue période de l'intensité des raies d'émission.

L'interprétation des variations de contour des raies d'émission semble beaucoup plus hasardeuse. Parmi les résultats théoriques susceptibles d'être retenus, ceux de Sobolev, basés sur l'étude du contour des raies, admettent le schéma d'une enveloppe pulsante en rotation.

(*) Séance du 2 avril 1962.
(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 927.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*

RELATIVITÉ. — *Sur le rôle des conditions d'isothermie dans la méthode du tenseur d'énergie pour l'obtention des équations du mouvement.* Note (*) de M. S. **Kichenassamy**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. On sait que l'obtention des équations du mouvement en Relativité générale par la méthode du tenseur d'énergie [1] s'effectue en deux étapes:

a. On détermine une solution approchée des équations du champ

$$\sqrt{-g}\,S^{\alpha\beta} = \chi\mathfrak{T}^{\alpha\beta} \tag{1.1}$$

moyennant l'emploi des coordonnées isothermes supposées globales, c'est-à-dire telles que l'on ait dans tout un domaine

$$\mathcal{F}^{\rho} = \partial_{\sigma}\mathcal{G}^{\rho\sigma} = 0, \tag{1.2}$$

ce qui réduit (1.1) à

$$\sqrt{-g}\,S^{\alpha\beta} = \chi\mathfrak{T}^{\alpha\beta}, \tag{1.3}$$

$S^{\alpha\beta}$ est donné par $S^{\alpha\beta}$ dans lequel on a tenu compte de (1.2).

b. On obtient les équations du mouvement d'un corps A, à l'ordre l en portant la solution approchée d'ordre l de (1.3) dans les conditions de conservation :

$$\nabla_{\sigma}\mathfrak{T}_{\alpha}{}^{\sigma} = 0, \tag{1.4}$$

l'intégration de (1.4) sur un volume entourant le corps fournissant par définition le mouvement cherché.

Le problème d'équivalence qui se pose est le suivant : une solution de (1.1) satisfait évidemment à (1.4) et à (1.3) sous la condition (1.2); inversement une solution de (1.3) lorsqu'elle vérifie (1.4) entraîne-t-elle (1.2) et est-elle, par suite, solution de (1.1) également ? Il a reçu la réponse suivante [2] : les conditions (1.2) et (1.4) sont équivalentes au même ordre, ce qui justifie d'ailleurs le point de vue de V. Fock qui définit les équations du mouvement non pas par (1.4) mais par (1.2).

Cependant, la démonstration, bien que justifiable d'un point de vue formel, n'est peut-être pas entièrement satisfaisante du fait qu'elle utilise la dérivée covariante de la quantité $(S^{\alpha\beta} - \bar{S}^{\alpha\beta})$ dont le caractère tensoriel n'est pas défini. C'est pourquoi il nous a paru utile de donner de cette équivalence une autre démonstration.

2. En effet, on sait que les équations (1.1) du champ peuvent s'écrire sous la forme

$$\sqrt{-g}\,S_{\alpha}{}^{\beta} = \chi\left(\mathfrak{U}_{\alpha}{}^{\overset{\beta\sigma}{\vee}}{}_{,\sigma} - \Theta_{\alpha}{}^{\beta}\right) = \chi\mathfrak{T}_{\alpha}{}^{\beta}, \tag{2.1}$$

où $(,\rho)$ indique la dérivation ordinaire par rapport à x^ρ et

$$(2.2)\qquad \mathfrak{U}_\alpha{}^{\beta\sigma} = -\mathfrak{U}_\alpha{}^{\sigma\beta} = \frac{g_{\alpha\lambda}}{2\chi\sqrt{-g}}(\mathcal{G}^{\lambda\beta}\mathcal{G}^{\rho\sigma} - \mathcal{G}^{\lambda\sigma}\mathcal{G}^{\rho\beta})_{,\rho},$$

$$(2.3)\qquad \Theta_\alpha{}^\beta = \frac{1}{2\chi}\left(\mathcal{L}\,\delta_\alpha{}^\beta - \frac{\partial\mathcal{L}}{\partial g^{\mu\nu}{}_{,\beta}}g^{\mu\nu}{}_{,\alpha}\right),$$
$$\mathcal{L} = \mathcal{G}^{\alpha\beta}(\Gamma^\rho_{\alpha\beta}\Gamma^\sigma_{\rho\sigma} - \Gamma^\rho_{\alpha\sigma}\Gamma^\sigma_{\rho\beta}).$$

tandis que les conditions de conservation (1.4) deviennent :

$$(2.4)\qquad (\mathfrak{T}_\alpha{}^\sigma + \Theta_\alpha{}^\sigma)_{,\sigma} = 0.$$

On peut donc mettre (2.1) sous la forme

$$(2.5)\qquad \frac{g_{\alpha\lambda}}{2\sqrt{-g}}(\mathcal{G}^{\rho\sigma}\mathcal{G}^{\lambda\beta}{}_{,\rho\sigma} - \mathcal{G}^{\lambda\sigma}{}_{,\rho}\mathcal{G}^{\rho\beta}{}_{,\sigma}) + (\mathcal{G}^{\rho\sigma}\mathcal{G}^{\lambda\beta}{}_{,\rho}$$
$$- \mathcal{G}^{\lambda\sigma}{}_{,\rho}\mathcal{G}^{\rho\beta})\left(\frac{g_{\alpha\lambda}}{2\sqrt{-g}}\right)_{,\sigma} + \mathcal{H}_\alpha^\beta = \chi(\mathfrak{T}_\alpha{}^\beta + \Theta'^\beta_\alpha + \Theta''^\beta_\alpha)$$

où $\mathcal{H}_\alpha{}^\beta\Theta'_\alpha{}^\beta$ et $\Theta''_\alpha{}^\beta$ sont tels qu'à l'ordre $2p$, $\mathcal{H}_\alpha{}^\beta$ est uniquement fonction de $\mathcal{F}^\alpha$ et $\partial_\lambda\mathcal{F}^\alpha$ pris jusqu'à l'ordre $2p$, $\Theta'_\alpha{}^\beta$ est fonction de $\mathcal{F}^\alpha$ et $\partial_\lambda\mathcal{F}^\alpha$ pris jusqu'à l'ordre $q < 2p$ et $\Theta''_\alpha{}^\beta$ ne contient pas de tels termes.

Considérons maintenant une solution de (1.3), c'est-à-dire de (2.5) dont on a enlevé les termes en $\mathcal{F}^\alpha$. Cette solution vérifie, compte tenu de (2.4) :

$$(2.6)\qquad \left\{\frac{g_{\alpha\lambda}}{2\sqrt{-g}}(\mathcal{G}^{\rho\sigma}\mathcal{G}^{\lambda\beta}{}_{,\rho\sigma} - \mathcal{G}^{\lambda\sigma}{}_{,\rho}\mathcal{G}^{\rho\beta}{}_{,\sigma}) + (\mathcal{G}^{\rho\sigma}\mathcal{G}^{\lambda\beta}{}_{,\rho} - \mathcal{G}^{\lambda\sigma}{}_{,\rho}\mathcal{G}^{\rho\beta})\left(\frac{g_{\alpha\lambda}}{2\sqrt{-g}}\right)_{,\sigma}\right\}_{,\beta} = 0.$$

ce qui donne

$$(2.7)\qquad \frac{g_{\alpha\lambda}}{2\sqrt{-g}}(\mathcal{G}^{\rho\sigma}\mathcal{G}^{\lambda\beta}{}_{,\beta\rho\sigma} - \mathcal{G}^{\lambda\sigma}{}_{,\rho}\mathcal{G}^{\rho\beta}{}_{,\beta\sigma}) + \left(\frac{g_{\alpha\lambda}}{2\sqrt{-g}}\right)_{,\sigma}(\mathcal{G}^{\rho\sigma}\mathcal{G}^{\lambda\beta}{}_{,\beta\rho} - \mathcal{G}^{\lambda\sigma}{}_{,\rho}\mathcal{G}^{\rho\beta}{}_{,\beta}) = 0.$$

En particulier, lorsque la solution considérée est d'ordre $2p$ et lorsqu'on a fait l'hypothèse que les conditions d'isothermie sont vérifiées jusqu'à l'ordre $(2p-2)$:

$$(2.8)\qquad \underset{2p-2}{\mathcal{F}^\alpha} = 0,$$

on déduit immédiatement de (2.7) :

$$(2.9)\qquad \square\,\underset{2p}{\mathcal{F}^\alpha} = g^{\rho\sigma}\underset{2p}{\mathcal{G}^{\alpha\beta}}{}_{,\beta\rho\sigma} = 0$$

ce qui, dans l'approximation quasi stationnaire, fournit

$$(2.10)\qquad \Delta\,\underset{2p}{\mathcal{F}^\alpha} = 0.$$

On en conclut que

$$(2.11)\qquad \underset{2p}{\mathcal{F}^\alpha} = 0,$$

en utilisant un théorème bien connu sur les fonctions U régulières sur

toute une section d'espace W_3, tendant vers zéro dans le domaine à l'infini de W_3 et vérifiant $\Delta U = 0$.

Ainsi, une solution d'ordre $2p$ de (1.3) vérifiant le mouvement d'ordre $2p$ est telle que les conditions (1.2) d'isothermie soient vérifiées au même ordre, lorsque (1.2) sont satisfaites aux approximations antérieures. On en déduit par récurrence, l'équivalence des conditions d'isothermie et des équations du mouvement à tous les ordres.

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) V. Fock, *J. Phys. U.S.S.R.*, 1, 1939, p. 81; N. Petrova, *Ibid.*, 19, 1949, p. 989; A. Papapetrou, *Proc. Phys. Soc.*, 64, 1951, p. 57 et 302.

(2) F. Hennequin, *Thèse Sc. Math.*, Paris, 1956.

(*Institut Henri Poincaré*, 11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Introduction de termes anharmoniques dans l'étude des vibrations des noyaux sphériques.* Note (*) de Mlle **Gisèle Espi** et M. **Georges Monsonego**, présentée par M. Louis de Broglie.

On ajoute à l'hamiltonien des variables collectives des invariants par rotation et inversion du temps formés de produits tensoriels de ces variables et nous traitons ces invariants en perturbation.

L'étude des vibrations des noyaux à symétrie sphérique se fait en développant l'hamiltonien en une série des variables collectives quadrupolaires dont on ne retient que les termes à l'ordre le plus bas ([1])

$$H_0 = \frac{B}{2}\dot{\alpha}_u\dot{\alpha}_u^* + \frac{C}{2}\alpha_\nu\alpha_u^*$$

en utilisant la convention de sommation d'Einstein sur les indices répétés et en imposant la condition de réalité $\alpha_u^* = (-1)^u\alpha_{-u}$. Les α sont des tenseurs d'ordre 2. Un tel hamiltonien donne des niveaux dégénérés (le deuxième niveau par exemple est le triplet (0^+, 2^+, 4^+). Pour lever les dégénérescences, nous ajoutons à H_0 les termes anharmoniques suivants :

1° $$\frac{\hbar\omega C'}{\beta^3}\sqrt{\frac{35}{2}}[\alpha\alpha\alpha]^0 - \frac{BB'}{\beta}\sqrt{\frac{35}{2}}[\dot{\alpha}\alpha\dot{\alpha}]^0,$$

où B′ et C′ sont sans dimensions

$$\omega = \sqrt{\frac{C}{B}} \quad \text{et} \quad \beta = \sqrt{\frac{\hbar\omega}{C}},$$

$[\alpha\alpha\alpha]^0$ est en notation de Racah ([2]) le tenseur d'ordre zéro obtenu en couplant les trois tenseurs α d'ordre 2. L'influence de ce terme sur H_0 a été étudiée ([3]) pour le noyau ^{62}Ni :

2° $$\frac{\hbar\omega}{\beta^4}\sum_l D_l[\alpha\alpha\alpha\alpha]^0 + \frac{B^2}{C\beta^2}\sum_l E_l[\dot{\alpha}\dot{\alpha}\dot{\alpha}\dot{\alpha}]^0 - \frac{B}{\beta^2}\sum_l F_l[\dot{\alpha}\alpha\alpha\dot{\alpha}]^0,$$

les deux interactions sont les invariants (rotation et inversion du temps) les plus généraux qu'on puisse construire avec trois (1°) ou quatre (2°) tenseurs d'ordre deux. D_l, E_l, F_l sont des nombres purs caractérisant la grandeur de l'interaction. Le moment angulaire l provient du couplage intermédiaire qui s'introduit nécessairement entre deux des quatre tenseurs α quand on construit les invariants — l ne peut donc prendre que les valeurs 0, 1, 2, 3, 4.

Les états de H_0 sont repérés par les nombres quantiques N, I, a : nombre quantique principal de H_0, moment angulaire de l'état, a désignant

les autres nombres quantiques nécessaires et en particulier le nombre séniorité ([4]). L'état final est désigné par des lettres primées et les formules de perturbation sont données après avoir exprimé les variables α et $\dot{\alpha}$ en terme de bosons b et b^+ à l'aide des transformations suivantes :

$$\alpha_u = \left(\frac{\hbar}{2B\omega}\right)^{\frac{1}{2}} [b_u + (-1)^u b^+_{-u}],$$

$$\dot{\alpha}_u = -i\omega \left(\frac{\hbar}{2B\omega}\right)^{\frac{1}{2}} [b_u - (-1)^u b^+_{-u}].$$

Au premier ordre nous avons $\Delta E_1 = \Delta E_1^{(4)}$ où

$$\Delta E_1^{(4)} = \frac{\hbar\omega}{4} \langle N I a | \sum_l \{ 2[2(D_l + E_l) + (-1)^l (D_l + E_l - F_l)] [b^+ b^+ bb]^0 + 4\sqrt{5}\,\delta_{l0} [3(D_l + E_l) - F_l] [b^+ b]^0 + 15\,\delta_{l0} (D_l + E_l - F_l) \} | N I a \rangle.$$

Au deuxième ordre :

$$\Delta E_2 = \Delta E_2^{(3)} + \Delta E_2^{(4)},$$

où

$$\Delta E_2^{(3)} = \frac{\hbar\omega}{16} 35 \sum_{a'} \delta_{II'} \times \left\{ \frac{1}{3} (B' + C')^2 [-\langle N I a | [bbb]^0 | N+3, I' a' \rangle^2 + \langle N I a | [b^+ b^+ b^+]^0 | N-3, I' a' \rangle^2] + (3C' - B')^2 [-\langle N I a | [b^+ bb]^0 | N+1, I' a' \rangle^2 + \langle N I a | [b^+ b^+ b]^0 | N-1, I' a' \rangle^2] \right\},$$

$$\Delta E_2^{(4)} = \frac{\hbar\omega}{16} \sum_{l, a'} \delta_{II'} \times \left\{ \frac{1}{4} (D_l + E_l)^2 [-\langle N I a | [bbbb]^0 | N+4, I' a' \rangle^2 + \langle N I a | [b^+ b^+ b^+ b^+]^0 | N-4, I' a' \rangle^2] - 2(D_l - E_l)^2 [(1 + (-1)^l) \langle N I a | [b^+ bbb]^0 | N+2, I' a' \rangle + 3\sqrt{5}\,\delta_{l0} \langle N I a | [bb]^0 | N+2, I' a' \rangle]^2 + 2(D_l - E_l)^2 [(1 + (-1)^l) \langle N I a | [b^+ b^+ b^+ b]^0 | N-2, I' a' \rangle + 3\sqrt{5}\,\delta_{l0} \langle N I a | [b^+ b^+]^0 | N-2, I' a' \rangle]^2 \right\}.$$

Pour faire le calcul explicite de ces termes, il suffit de passer aux éléments de matrices réduits en adaptant au cas des bosons la méthode des coefficients de parentage fractionnel. Les calculs sont alors notablement simplifiés et les règles de sélections sur le nombre séniorité réduisent le nombre d'états intermédiaires présents.

Ces termes lèvent les dégénérescences des niveaux donnés par H_0.

Le problème est maintenant de savoir si les écarts observés entre les faits expérimentaux et les résultats théoriques donnés par des termes harmoniques purs peuvent s'expliquer par les termes anharmoniques ajoutés et ceci pour des valeurs suffisamment petites des coefficients

pour justifier le développement en perturbation. Cette étude que nous donnerons ultérieurement servira de test sur la validité de l'hypothèse adiabatique nécessaire pour construire l'hamiltonien collectif.

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) A. Bohr, *Dan Mat-Fys. Medd.*, 26, n° 14, 1952.

(2) Fano et Racah, *Irreductible tensoriel Sets*, Academic Press.

(3) C. Shakin et A. Kerman, *Proceeding of the International Conference on Nuclear Structure*, Toronto.

(4) G. Rakavy, *Nuclear Physics*, 4, n° 3, 1957.

(*Institut d'Études nucléaires de l'Université d'Alger.*)

THÉORIE DES MÉTAUX. — *Absence d'effets d'interférence dans la diffusion des électrons de conduction par plusieurs mécanismes indépendants dans les métaux.* Note de MM. **Joseph Seiden** et **Maurice Papoular**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Dans un métal, il existe en général plusieurs mécanismes qui concourent simultanément à la diffusion des électrons de conduction. Ainsi, dans un métal non magnétique, la diffusion est due aux vibrations thermiques des ions et aux impuretés et imperfections diverses. Dans les terres rares et certains alliages, une diffusion supplémentaire des électrons de conduction est due à leur interaction avec les moments magnétiques localisés des ions. Chacun de ces mécanismes de diffusion, pris isolément, engendre une résistivité électrique partielle et la question se pose de savoir comment il convient de composer ces résistivités partielles pour obtenir la résistivité totale. La réponse n'est simple que dans les limites de validité de l'approximation de Born : la résistivité totale est alors en général la somme des résistivités partielles. Ce théorème d'addition constitue l'une des prémisses théoriques de la règle de Matthiessen. Un théorème analogue vaut dans les mêmes conditions pour la résistivité thermique électronique totale.

2.*a*. Soit, dans un métal composé d'atomes A, une concentration atomique c d'atomes B qui, pour fixer les idées, sont substitués aux atomes A et répartis au hasard. Soit respectivement V_A et V_B l'interaction d'un électron de conduction avec un atome A et avec un atome B. Nordheim [1] a remarqué que la diffusion en ce cas est due aux fluctuations dans l'espace du potentiel d'interaction autour de sa valeur moyenne

$$\langle V(r)\rangle = (1-c)\,V_A(r) + cV_B(r).$$

Le potentiel diffuseur dû à un atome A est donc $V_A - \langle V\rangle = c\,(V_A - V_B)$, le potentiel dû à un atome B est $V_B - \langle V\rangle = (1-c)\,(V_B - V_A)$.

b. De même, en application de la méthode de Nordheim, si $W(\vec{r})\vec{J}.\vec{s}$ désigne l'interaction d'un électron de conduction de spin $\vec{s}$ avec un ion de moment cinétique $\vec{J}$ dans une terre rare, le potentiel diffuseur dû à un ion sera $W(\vec{r})\left[\vec{J}.\vec{s} - \langle\vec{J}\rangle\vec{s}\right]$.

c. Enfin, s'il s'agit d'un ion déplacé de $\vec{D}$ au cours de ses mouvements thermiques (lents par rapport aux mouvements des électrons de conduction), le potentiel diffuseur sera de la forme $\vec{D}.\overrightarrow{\text{grad}}\;V(\vec{r})$ où $\langle\vec{D}\rangle = 0$.

Symboliquement, chacun de ces potentiels diffuseurs est de la forme

$$X(\vec{r}) = \lambda U(\vec{r}), \tag{1}$$

où λ est une quantité susceptible de prendre plusieurs valeurs. Dans le cas *a*, $U \equiv V_A - V_B$ et λ prend les valeurs c et $-(1 - c)$. Dans le cas *b*, $U \equiv W$ et λ prend chacune des valeurs propres de $\vec{J}.\vec{s} - \langle \vec{J} \rangle \vec{s}$. Dans le cas *c*, λ est un vecteur qui prend chacune des « valeurs » possibles de D et $U \equiv \text{grad}\, V$. Si l'on désigne par p_λ la probabilité que λ prenne la valeur λ, on vérifie aisément que dans les trois cas *a*, *b*, *c* :

$$(2) \qquad \langle \lambda \rangle = \sum_\lambda p_\lambda \lambda = 0,$$

où la sommation porte sur toutes les valeurs possibles de λ. Cette relation est la traduction mathématique de la méthode de Nordheim.

3. Énonçons maintenant les conditions d'application de notre théorème :

a. Toutes les perturbations $X_1, X_2, \ldots, X_n$ engendrant la résistivité sont de la forme (1) et vérifient la condition (2).

b. La diffusion est élastique.

c. Il existe une seule bande de conduction.

d. On peut négliger la modification de la structure de la bande de conduction et de la surface de Fermi due à la « renormalisation » du potentiel que constitue l'addition du potentiel moyen de Nordheim au potentiel existant dans le cristal parfait.

e. Les impuretés ne modifient ni le spectre de vibration, ni l'ordre magnétique, ni le nombre des électrons de conduction du métal.

Lorsque ces conditions sont remplies, la résistivité totale ρ_T est

$$(3) \qquad \rho_T = \sum_{i=1}^{n} \rho_i,$$

où ρ_i est la résistivité due au mécanisme X_i seul et ne dépend pas des autres mécanismes X_k présents. La relation (3) est rigoureuse jusqu'à l'approximation de Born du deuxième ordre en $X_1, X_2, \ldots, X_n$ incluse. Lorsque les conditions *d* et *e* ne sont pas remplies, (3) subsiste, mais en ce cas, ρ_i désigne la résistivité due à X_i en présence des X_k et peut dépendre des X_k.

4. Pour simplifier la présentation de la démonstration, on suppose que les électrons de conduction (η par ion) peuvent être traités comme des électrons libres de masse effective $m^\star$ et que les vibrations thermiques sont isotropes. On montre qu'on a alors

$$(4) \qquad \rho_T = \frac{2\pi \hbar k}{\eta e^2} \int_0^\pi (1 - \cos\theta) \sin\theta\, \sigma(\theta)\, d\theta,$$

$$(5) \qquad \sigma(\theta) = \left(\frac{m^\star}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \sum_{\lambda_1} \sum_{\lambda_2} \cdots \sum_{\lambda_n} p_{\lambda_1} p_{\lambda_2} \cdots p_{\lambda_n} \left| \left\langle e^{i\vec{k}_b \vec{r}} \,\middle|\, \sum_i \lambda_i U_i(\vec{r}) \,\middle|\, \psi_a^{(+)}(\vec{r}) \right\rangle \right|^2.$$

A l'approximation de Born du deuxième ordre en $X_1, X_2, \ldots, X_n$

(6) $$\psi_a^{(+)}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_a\vec{r}} + \int G(\vec{r}, \vec{r}')\Big[\sum_i \lambda_i U_i(\vec{r}')\Big] e^{i\vec{k}_a\vec{r}'} \vec{dr}',$$

où $G(r, r')$ est la fonction de Green de la particule libre relative à la diffusion vers l'avant pour l'énergie $\hbar^2 k^2/2m^*$.

Portons (6) dans (5), $\sigma(0)$ devient un polynome en $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_n$. Les termes du deuxième degré en λ sont soit des termes en λ_i^2, soit des termes en $\lambda_i \lambda_j$, mais ces derniers apparaissent sous la forme $\left(\sum p_{\lambda_i}\lambda_i\right)\lambda_j$ et sont nuls en vertu de (2). Les termes du troisième degré en λ sont soit des termes en λ_i^3, soit des termes en $\lambda_i^2\lambda_j$ ou en $\lambda_i\lambda_j\lambda_k$, mais seuls subsistent les termes en λ_i^3 en vertu de (2). Finalement

(7) $$\left\{\begin{aligned} &\sigma(0) = \left(\frac{m^*}{2\pi\hbar^2}\right)^2 \sum_i \sum_{\lambda_i} p_{\lambda_i} \left|\langle e^{i\vec{k}_b\vec{r}} \,|\, \lambda_i U_i(\vec{r}) \,|\, \varphi_{a,i}^{(+)}(\vec{r}) \rangle\right|^2, \\ &\varphi_{a,i}^{(+)}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_a\vec{r}} + \int G(\vec{r}, \vec{r}')\lambda_i U_i(\vec{r}') e^{i\vec{k}_a\vec{r}'} d\vec{r}', \end{aligned}\right.$$

d'où la relation (3). On a négligé les corrélations entre valeurs de λ pour des ions voisins (ordre à courte distance), mais (3) subsiste en présence de telles corrélations. (3) subsiste également si les électrons de conduction avaient été représentés par des ondes de Bloch au lieu d'ondes libres. S'il y a plusieurs bandes de conduction indépendantes, on a une égalité du type (7) pour chaque bande, mais (3) peut cesser d'être valable.

Si la loi de Wiedemann-Franz s'applique à chacun des X_i, (7) entraîne également que la résistivité thermique électronique totale est la somme des résistivités thermiques partielles dues à chacun des X_i.

5. *Aux deux premières approximations de Born, il n'y a donc pas d'effets d'interférence dans la diffusion des électrons de conduction.* Pour la diffusion par les vibrations thermiques, la première approximation de Born est suffisante. Pour la diffusion par les moments ioniques dans les terres rares on peut à la rigueur se contenter de la deuxième approximation de Born dans la région paramagnétique, mais dans les régions ferro- ou antiferromagnétique, cette approximation est moins bonne. Pour la diffusion par les impuretés, la deuxième approximation de Born n'est souvent pas suffisante, surtout lorsque les déphasages dans la méthode des ondes partielles deviennent de l'ordre de $\pi/2$. *En résumé,* l'absence d'interférences et la règle d'addition (3) sont essentiellement liées à l'approximation de Born. Lorsque celle-ci devient mauvaise, ces propriétés peuvent cesser d'être valables.

(1) L. Nordheim, *Ann. Physik*, 9, 1931, p. 607.

(*Laboratoire d'Électronique*, B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine*.)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE. — *Observation des raies latérales de modulation de fréquence en résonance électronique.* Note (*) de MM. **Robert Gabillard** et **Bernard Ponchel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons effectué l'étude systématique de la déformation des raies de résonance sous l'influence d'une modulation rapide du champ magnétique. Les résultats expérimentaux sont en bon accord avec les théories connues. Nous pensons pouvoir en tirer une nouvelle méthode de mesure de T_2.

Principe. — Le principe suivant lequel fonctionne notre dispositif expérimental est celui de la double modulation introduite récemment en résonance électronique par Théobald et Ubersfeld pour améliorer le rapport signal/bruit des spectromètres U. H. F. [1].

Le champ magnétique continu H_0 est d'abord modulé à 50 périodes, ce qui permet la représentation oscillographique classique de la raie de résonance. A cette modulation on en superpose une autre d'amplitude H_m et de fréquence f_m élevée (1 à 30 MHz). Cette variation rapide du champ magnétique a pour effet de moduler en fréquence, la fréquence de résonance des spins avec un indice de modulation n égal à

$$n = \frac{\gamma}{2\pi} \frac{H_m}{f_m},$$

γ est le rapport gyromagnétique de l'électron.

Le résultat de cette modulation de fréquence est de faire apparaître des raies latérales séparées de la raie de résonance initiale par des écarts de champs magnétiques $\Delta H = p(2\pi/\gamma) f_m$, p étant le numéro d'ordre de la raie et prenant des valeurs entières.

Théorie. — La théorie du comportement d'un système de spins en présence d'une modulation rapide du champ magnétique a été entreprise depuis déjà longtemps [2], [3]. Nous avons utilisé les résultats de la théorie de Karplus [4] qui donne pour amplitude du terme d'absorption φ de la résonance :

$$(1) \qquad \varphi = -\gamma H_1 M_0 T_2 \sum_{p=-\infty}^{p=+\infty} \frac{J_p^2(n)}{1 + T_2^2[2\pi p f_m + \gamma(H_0 - H)]^2}.$$

Dans cette formule :

H_0 est le champ de résonance : $H_0 = 2\pi f_0/\gamma$ (f_0 étant la fréquence fixe de l'oscillateur produisant la résonance);

H est le champ magnétique expérimental tel qu'il résulte à chaque instant de la superposition du champ continu et du champ de balayage lent à 50 Hz;

$J_p(n)$ est la fonction de Bessel d'ordre p.

Résultats expérimentaux. — Nous avons travaillé avec le diphényl-picryl-hydrozyl.
dans un champ de bobines d'Helmholtz de 53,5 gauss. Les résultats obtenus vérifient parfaitement la formule (1). La figure 1 montre côte à côte les signaux obtenus expérimentalement et les courbes calculées à partir de

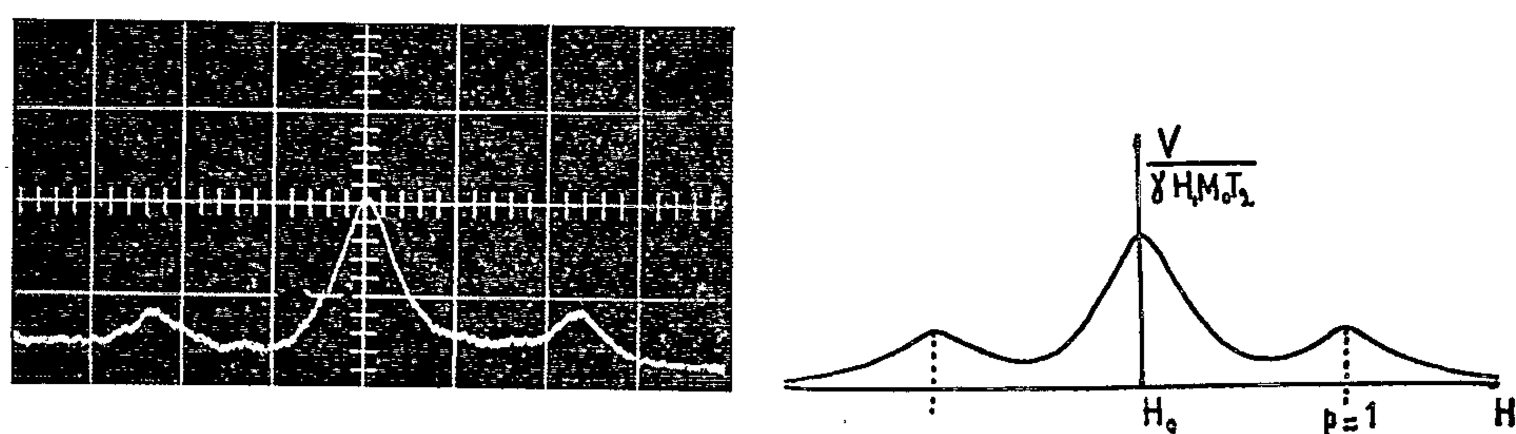


Fig. 1 *a*. — $f_m = 16{,}5$ MHz, $n = 1$.

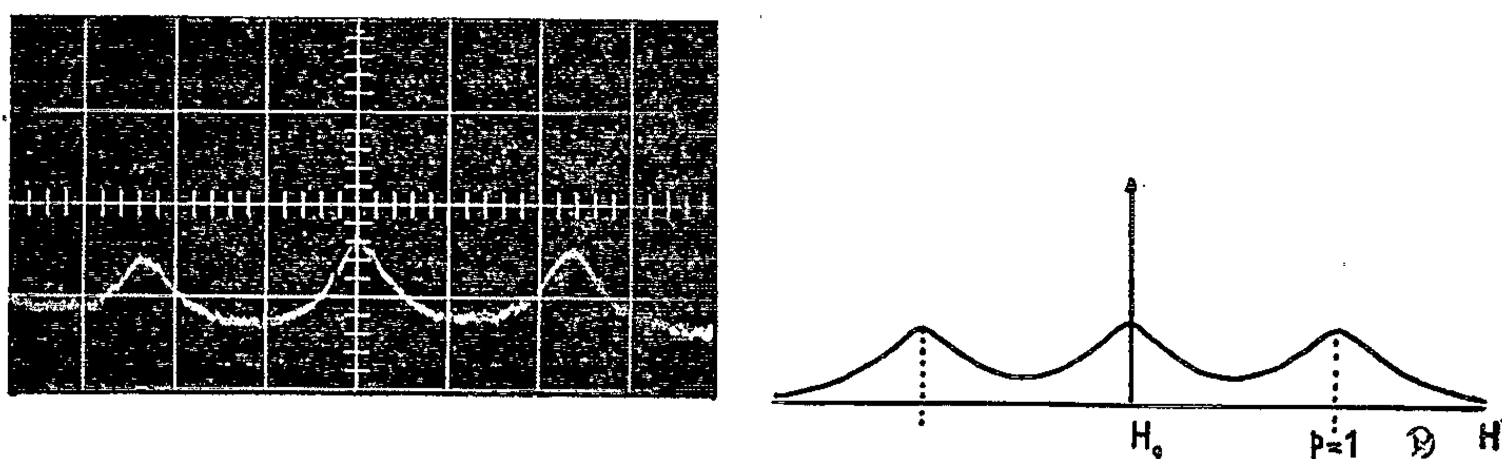


Fig. 1 *b*. — $f_m = 16{,}5$ MHz, $n = 1{,}45$.

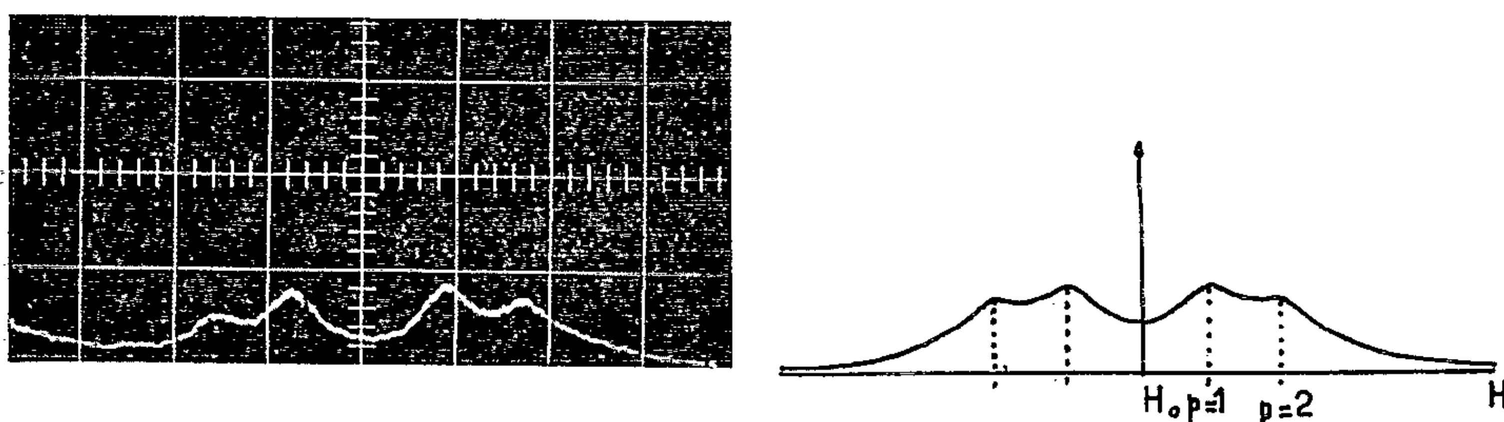


Fig. 1 *c*. — $f_m = 5{,}7$ MHz, $n = 2{,}4$.

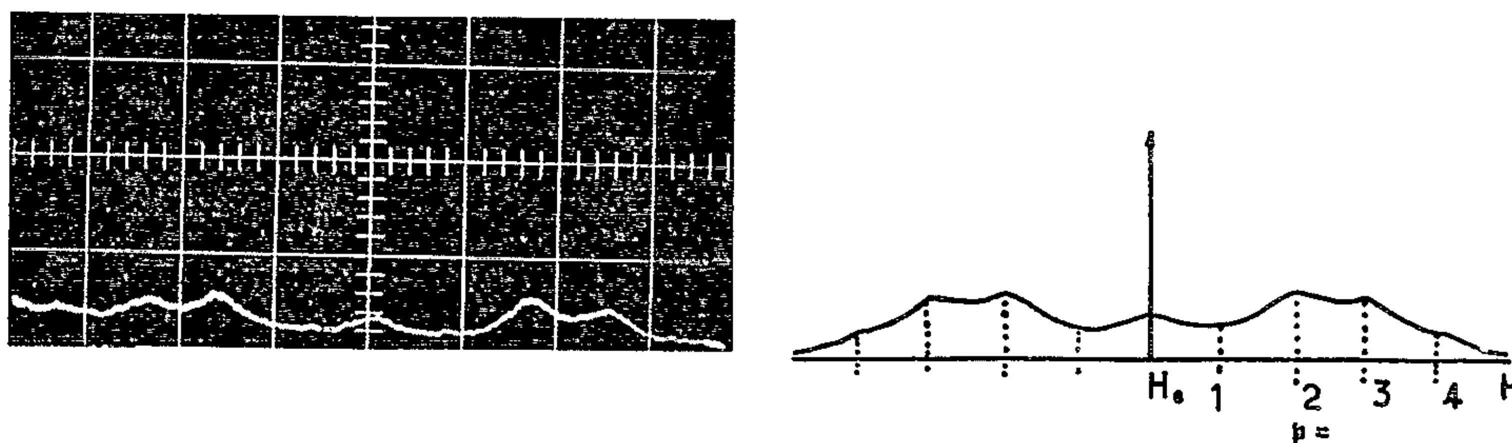


Fig. 1 *d* — $f_m = 5{,}7$ MHz, $n = 3{,}6$.

la formule (1) en prenant les mêmes valeurs des paramètres n et f_m. Les formes de signaux que nous obtenons diffèrent de ceux publiés récemment par Theobald et Ubersfeld (5); nous pensons que la différence provient de l'ordre de grandeur différent des indices de modulation employés.

La figure 1 *a* montre les raies satellites d'ordre 1; dans la figure 1 *b*, les conditions de modulations sont telles que les satellites d'ordre 1 ont à peu près même amplitude que la raie centrale. Dans la figure 1 *c*, n est égal à la première racine de $J_0(n)$ ce qui explique la disparition de la raie centrale, les satellites sont visibles jusqu'à l'ordre 2. Pour la figure 1 *d*, n est voisin de la première racine de $J_1(n)$ ce qui explique la disparition presque complète des satellites d'ordre 1. On voit les satellites d'ordres 2 et 3 et l'on devine l'ordre 4.

Applications. — Nous pensons pouvoir utiliser ces déformations caractéristiques de la raie de résonance pour développer un nouveau procédé de mesure précise du temps de relaxation T_2.

(*) Séance du 2 avril 1962.
(1) J. G. THEOBALD et J. UBERSFELD, IXe *Colloque Ampère*, Pise, 1960, p. 347.
(2) R. E. SALPETER, *Proc. Phys. Soc.*, 63, 1949, p. 4 A.
(3) R. GABILLARD, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1477.
(4) R. KARPLUS, *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 1027.
(5) J. G. THEOBALD et J. UBERSFELD, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 255.

(Laboratoire de Radioélectricité et Électronique de la Faculté des Sciences de Lille, 50, rue Gauthier-de-Chatillon, Lille, Nord.)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Dispositif d'asservissement d'une dynamo-frein à un fonctionnement à couple constant.* Note (*) de MM. **Yvon Surchamp** et **Michel Lajoie**, transmise par M. Charles Camichel.

Le montage proposé est un servomécanisme de position, dans lequel on agit uniquement sur l'enroulement inducteur de la machine par l'intermédiaire d'un amplificateur magnétique à autosaturation à deux étages. Les circuits utilisés étant à très basse impédance, les auteurs modifient le gain de la boucle de régulation en fonction de la fréquence des oscillations de la carcasse de la dynamo, au moyen d'un circuit correcteur à transistors.

La dynamo considérée est destinée à assurer un fonctionnement à couple constant pour des vitesses variant de 200 à 1 400 t/mn avec des valeurs de couple comprises entre 20 et 80 N. m/rad.

Pour éviter toute discontinuité en cours de fonctionnement, dans les limites ci-dessus, l'induit reste fermé sur une même résistance de charge R. Celle-ci est déterminée en tenant compte des conditions extrêmes de stabilité : couple maximal à la vitesse minimale et couple minimal à la vitesse maximale.

L'affichage du couple s'effectue en plaçant des poids marqués M à l'extrémité du fléau dont le potentiomètre P repère la position. Le signal d'erreur obtenu est appliqué à l'entrée e_1 d'un préamplificateur magnétique à autosaturation, monté en cascade avec un amplificateur magnétique de puissance, de même type, qui alimente l'enroulement d'excitation de la dynamo-frein (*fig.* 1). Le dispositif est complété par un amortisseur à courants de Foucault A.

On réalise ainsi un asservissement en position, dans lequel la machine constitue à la fois : le dispositif à commander, la chaîne de réaction et le détecteur d'écart. La courbe de réponse du système en boucle ouverte montre que cet asservissement est instable (*fig.* 3).

Les circuits utilisés dans ce montage étant à très basse impédance, nous n'avons pu réaliser un circuit correcteur classique du type avance-retard, par suite des valeurs très importantes qu'auraient prises les capacités.

Nous avons cherché à modifier la courbe de réponse du système en agissant uniquement sur le gain, au moyen d'un transistor monté en résistance variable, et mis en parallèle sur l'enroulement de commande du préamplificateur, de manière à jouer le rôle d'un atténuateur d'entrée.

La polarisation de base du transistor est obtenue au moyen d'une tension continue, fonction uniquement de la fréquence des oscillations du bras de la dynamo-frein.

Le transistor fonctionnant dans la partie linéaire au début des caractéristiques $I_c = f(V_c)$. On associe ainsi à toute variation de la tension base, une modification de pente, donc une modification de résistance.

L'amplificateur écréteur (*fig.* 2) fournit à sa sortie des signaux rectangulaires, d'amplitude indépendante de celle des oscillations de la carcasse de la dynamo-frein. La constante de temps du circuit *rc* est choisie de manière à délivrer après redressement, une tension dont la valeur moyenne v soit fonction de la fréquence des signaux rectangulaires.

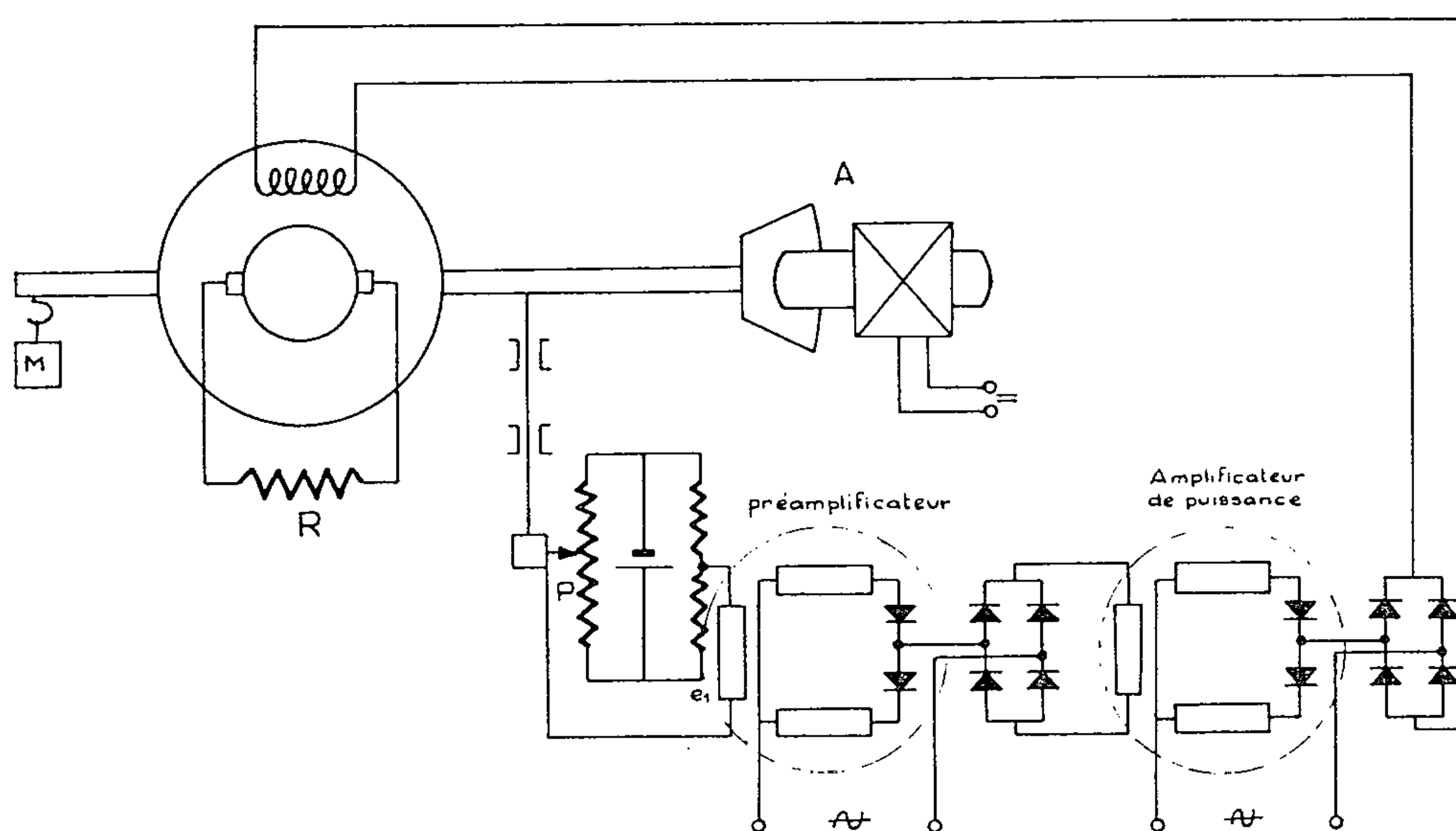


Fig. 1.

Pour obtenir une tension continue présentant une ondulation résiduelle très faible à toutes les fréquences, nous utilisons une première polarisation E_1, en opposition avec v, et un transistor qui travaille, aux très basses fréquences, dans une zone où se produit un phénomène de saturation.

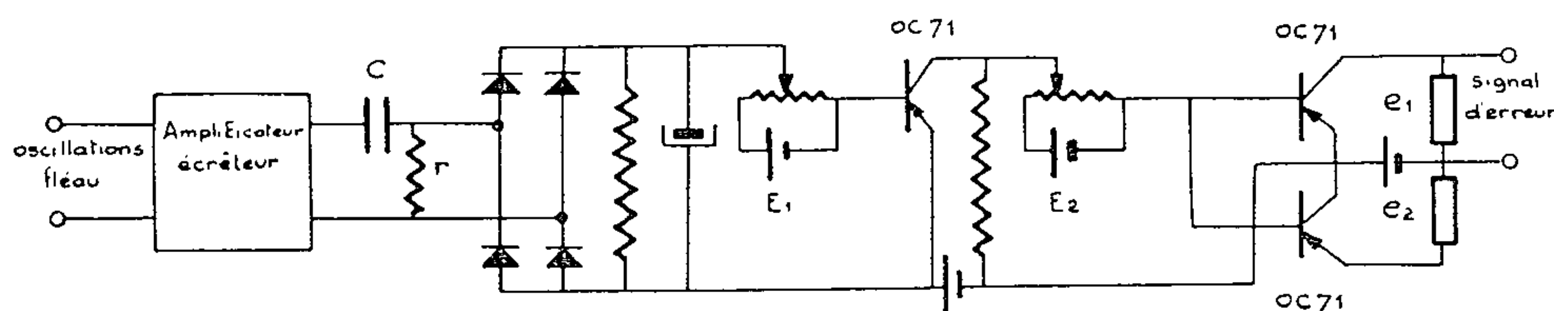


Fig. 2.

La tension recueillie aux bornes de la résistance de charge est mise en opposition avec une seconde polarisation E_2. Le signal résultant polarise deux transistors identiques montés en résistance variable dont les circuits de charge, eux même identiques, comportent un enroulement de commande *e* du préamplificateur magnétique.

Le transistor monté en parallèle sur l'enroulement e_1, auquel est appliqué le signal d'erreur, joue le rôle d'un atténuateur. De son côté, le transistor

monté en série avec l'enroulement e_2, de sens opposé à e_1, a pour but d'annuler les ampères-tours correspondant au courant de repos du premier transistor.

Le réglage de ce dispositif est obtenu par le choix de la constante de temps du circuit *rc*, et dans une certaine mesure, par l'ajustement des polarisations E_1 et E_2.

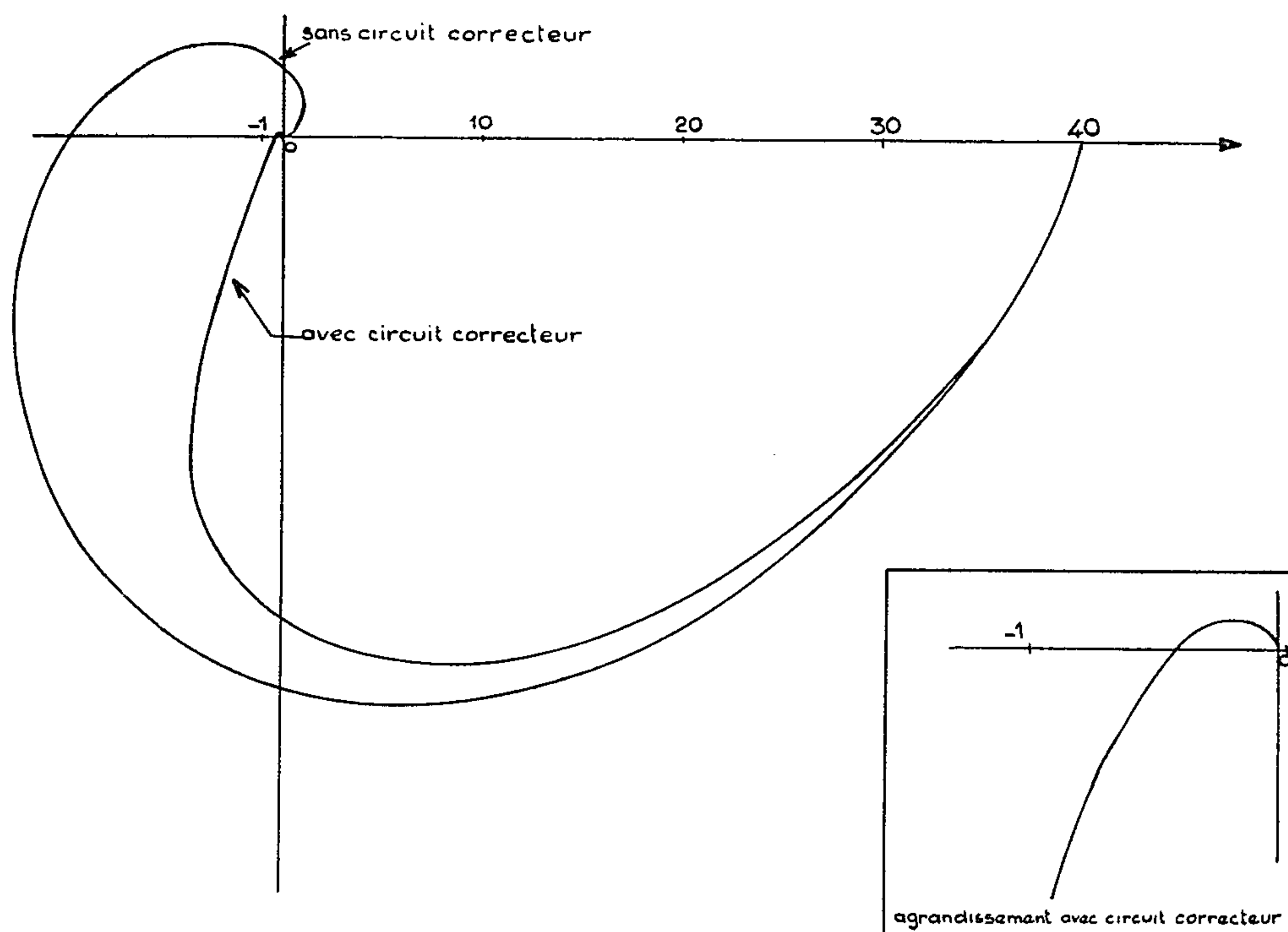


Fig. 3.

La courbe de réponse du système en boucle ouverte, tracée après introduction du circuit correcteur, montre que le critère de Nyquist est satisfait (*fig.* 3) et l'on relève les valeurs suivantes :

— marge de phase 40°;

— marge de gain 2,5.

Avec ce dispositif, compte tenu du couple de frottement solide de la carcasse oscillante, on conserve une précision comprise entre ± 1,25 et ± 2,5 % suivant la valeur du couple.

(*) Séance du 2 avril 1962.

(*Laboratoire d'Électrotechnique et d'Électronique industrielle, 2, rue des Ecoles, Toulouse.*)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Détection et mesure des vitesses de molécules et atomes neutres rapides.* Note (*) de MM. **F. Marcel Devienne**, **Robert Clapier** et **Jean-Claude Roustan**, présentée par M. Henri Moureu.

Faisant suite à deux Notes précédentes ([1]) relatives à la réalisation d'un canon moléculaire, nous n'indiquerons que les résultats obtenus dans l'étude de la détection de molécules ou d'atomes très rapides et dans la mesure de leurs vitesses.

Pour la détection on peut utiliser l'émission électronique produite par l'impact des molécules rapides, soit sur des plaques de cuivre ou de zinc à la température ordinaire [Rostagni ([2])], soit sur des plaques de tungstène chauffées à 1 300° (méthode mise au point au laboratoire). A cette température l'émission propre du tungstène est négligeable.

Si notre préférence s'est portée sur le second procédé de détection, c'est parce qu'il est plus sensible et dépend moins de l'état de surface du métal.

Pour une même intensité du jet moléculaire, et pour des surfaces détectrices de mêmes dimensions, on obtient par exemple avec le cuivre 0,13 μA, avec le zinc, 0,17 μA et 0,75 μA avec le tungstène chauffé à 1 300°C. Les électrons émis par le ruban de tungstène sont collectés par une anode semi-cylindrique qui entoure le ruban.

Pour mesurer la vitesse des molécules, on dévie périodiquement le faisceau d'ions au moyen d'un champ électrique produit par des impulsions rectangulaires suceptibles de varier de quelques dizaines à quelques dixièmes de microseconde et de 200 à 600 V d'amplitude, appliquées à deux plaques planes parallèles entre lesquelles passe le faisceau. On s'arrange pour que l'échange des charges ou de quantités de mouvement se produise seulement pendant la durée de l'impulsion.

Sur des oscillogrammes on mesure la distance séparant les différents points de la courbe réponse donnée par le détecteur de ceux de l'impulsion origine. Cette distance représente un temps qui n'est autre que le temps « de vol » des molécules ou des ions; connaissant la longueur du parcours entre les plaques de pulsation et le détecteur, il est aisé d'en déduire la vitesse.

La figure 1 montre un oscillogramme obtenu de cette façon, en accélérant des ions argon sous une tension de 3 000 V. Une certaine erreur est commise dans la mesure de la vitesse des molécules du fait que, avant la zone d'échange, on a des ions et non des molécules rapides.

Pour mesurer la vitesse de ces ions avant leur rencontre avec le jet moléculaire lent et effectuer une correction, il suffit de supprimer celui-ci

et de recevoir le faisceau d'ions sur une cible disposée à la place du ruban de tungstène. La figure 2 correspond aux ions argon accélérés sous la même tension de 3 000 V.

A partir de ces oscillogrammes, on détermine les courbes de vitesses ou l'on calcule le pourcentage de molécules et d'ions ayant des vitesses comprises entre les limites données. Le tableau I donne pour les molécules et les ions argon correspondant aux figures 1 et 2, les pourcentages des vitesses U comprises dans des intervalles de 10 km/s.

TABLEAU I.

Vitesses U (km/s).	Proportion (%) de molécules.	d'ions.
$U > 150$	-	15,25
$150 > U > 140$	-	6,8
$140 > U > 130$	-	7,95
$130 > U > 120$	2,15	10,3
$120 > U > 110$	10,7	15,9
$110 > U > 100$	17,8	11,5
$100 > U > 90$	20,8	7
$90 > U > 80$	10,8	6,9
$80 > U > 70$	11,5	6,8
$70 > U > 60$	10,8	5,8
$60 > U > 50$	8,5	3
$50 > U > 40$	6,95	2,8

D'après ce tableau, on voit que les vitesses des molécules sont inférieures à celles des ions et que, s'il existe un certain pourcentage d'ions ayant des vitesses supérieures à la vitesse théorique U_t donnée par la formule suivante valable pour l'argon :

$$U_t = 2,22\sqrt{V} \quad (\text{km/s}).$$

(V étant exprimé en volts), le pourcentage de molécules ayant des vitesses supérieures à la vitesse théorique est très faible.

Dans le cas présent, $U_t = 121,6$ km/s. Les résultats obtenus dans le cas de l'argon, au moyen d'une centaine d'expériences effectuées dans des conditions différentes, ont conduit aux conclusions suivantes :

1° Certains ions peuvent avoir des vitesses supérieures à la vitesse théorique, autrement dit, ils sont porteurs de deux ou trois charges élémentaires.

2° La courbe de répartition des vitesses des ions est plus évasée que celle des molécules.

3° Le pourcentage des ions ayant une vitesse supérieure à une valeur donnée est toujours plus grand que le pourcentage des molécules possédant une vitesse supérieure à cette même valeur.

4° Lorsque la tension d'accélération diminue, la courbe de répartition des vitesses des molécules se resserre.

De ces résultats, on peut conclure, semble-t-il, qu'étant donné le pourcentage très faible des molécules ayant des vitesses supérieures à la vitesse théorique, les échanges qui se produisent sont en grande partie des échanges de charges. Ceux-ci ont une probabilité très faible de se produire lorsque les ions sont porteurs de plusieurs charges élémentaires.

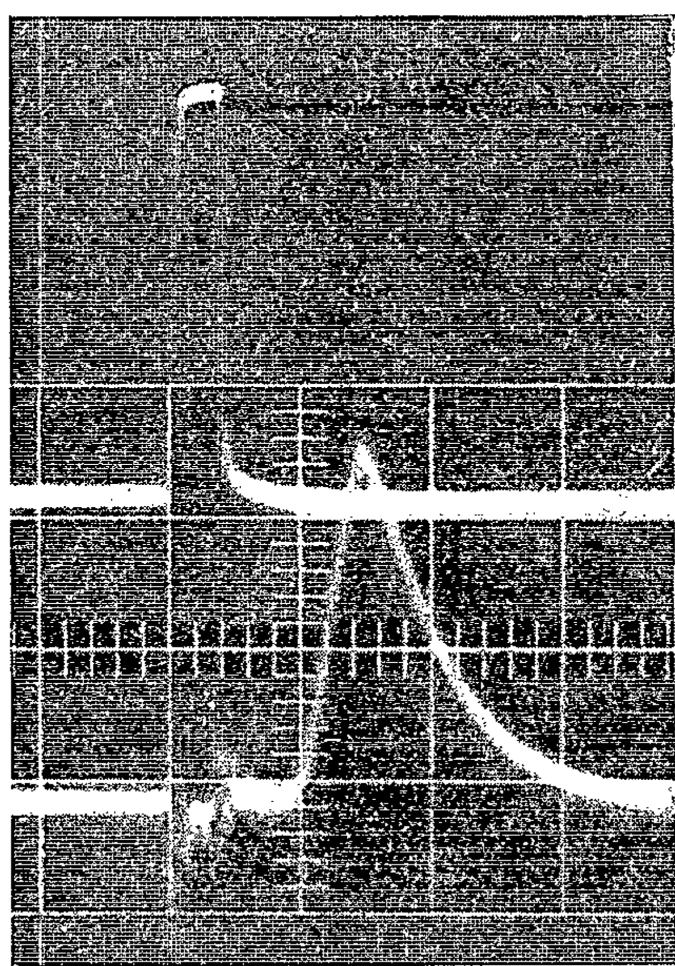


Fig. 1.

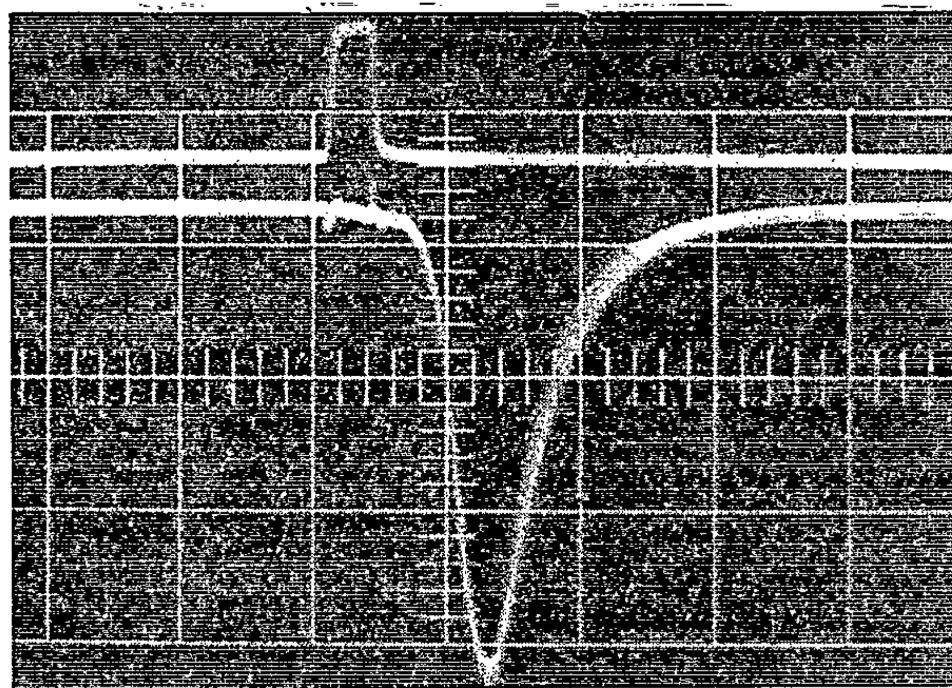


Fig. 2.

Fig. 1. — Jet moléculaire rapide d'argon. Tension d'accélération : 3 000 V; distance des plaques de déflection au détecteur : 122 cm; vitesse de balayage : 10 μs/cm; largeur de l'impulsion : 4 μs; fréquence de récurrence : 10 kc/s.

Fig. 2. — Ions d'argon. Tension d'accélération : 3 000 V; distance des plaques de déflection au détecteur : 120 cm; vitesse de balayage : 10 μs/cm; largeur de l'impulsion : 4 μs; fréquence de récurrence : 10 kc/s.

D'autre part, les expériences effectuées montrent que le rendement des réactions d'échanges dépend à la fois de la tension d'accélération du faisceau d'ions et de l'intensité du jet moléculaire lent.

(*) Séance du 2 avril 1962.

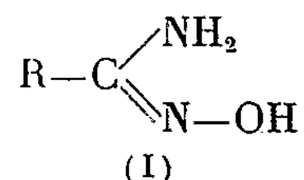
(1) F. M. Devienne, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1750; 254, 1962, p. 1242.

(2) A. Rostagni, *Nuovo Cimento*, 2, 1934, p. 34.

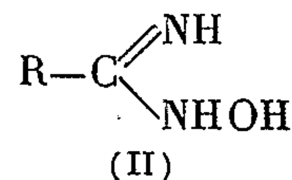
(*Laboratoire Méditerranéen de Recherches thermodynamiques, 2, avenue Villebois-Mareuil, Nice.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Intensité des bandes d'absorption des groupements* OH *et* NH_2 *de quelques amidoximes.* Note (*) de M. **Jean Barrans**, Mlle **Thérèse Marty** et Mme **Raymonde Mathis**, présentée par M. Jean Lecomte.

La spectrographie infrarouge permet de penser que les amidoximes sont représentées par la formule (I) plutôt que par la formule (II), ([1]), ([2]), ([3]).



(I)



(II)

Il est intéressant de comparer les intensités des bandes d'absorption dans l'infrarouge des groupements OH et NH_2 de quelques amidoximes à celles des bandes correspondantes des alcools, des amines ou des amides.

La faible solubilité des amidoximes dans les solvants couramment employés pour les mesures d'absorption infrarouge, nous a amenés à utiliser des solutions très diluées et par suite des cuves très longues (de 2,5 à 7 cm). Les mesures ont été faites à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer, modèle 21, à double faisceau et à prisme de fluorure de calcium. La largeur des fentes dans le spectre est indiquée sur le tableau II. On traçait, pour chaque mesure, une courbe de zéro (cuve de référence et cuve échantillon remplies de solvant) correspondant à l'intensité incidente I_0, et la courbe d'absorption (une cuve remplie de solution et une cuve remplie de solvant) correspondant à l'intensité transmise après absorption I_t. Les cuves étaient des cuves cylindriques en verre, avec des fenêtres en chlorure de sodium, collées par de l'araldite. Le tétrachlorure de carbone, utilisé comme solvant, était distillé en circuit fermé sur oxyde de baryum pendant 4 h. En raison du caractère hygroscopique des produits étudiés, les ballons servant pour les dilutions étaient conservés dans un exsicateur contenant de l'anhydride phosphorique et remplis d'air sec au moment de l'utilisation.

L'intensité d'absorption molaire A se définit par

$$A = \frac{K}{lc} \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right)\left(\Delta\nu_{\frac{1}{2}}\right)_a$$

I_0 et I_t représentent l'intensité incidente observée et l'intensité transmise observée, $(\Delta\nu_{1/2})_a$ la largeur (en cm^{-1}) mesurée sur le spectre, de la bande à mi-hauteur, c la concentration du soluté en moles par litre, l la longueur de la cuve en centimètres, K un coefficient voisin de $\pi/2$, donné par les tables de Ramsay ([4]), dépendant du rapport $S/(\Delta\nu_{1/2})_a$ de la largeur S de la fente dans le spectre à la largeur apparente de la bande $(\Delta\nu_{1/2})_a$.

Afin de vérifier que les conditions expérimentales n'étaient pas trop défavorables, nous avons mesuré avec les mêmes cuves et des concentrations analogues (10 à 30 mg dans 100 cm³ de solvant), l'intensité molaire d'absorption du méthanol, de l'éthanol et du phénol, et nous avons comparé les résultats obtenus à ceux de Barrow (5), Brown (6) et Coburn (7), la comparaison (tableau I) paraît satisfaisante.

TABLEAU I.

A.	(3 640 cm⁻¹) méthanol.	(3 630 cm⁻¹) éthanol.	(3 610 cm⁻¹) phénol.
Barrow	0,53	0,62	1,2
Brown	0,45	–	0,99
Coburn	–	0,42	–
Mesures du laboratoire	0,44	0,53	1,05

A est exprimée en 10^4 mole⁻¹.l.cm⁻².

TABLEAU II.

	c (mg/100 cm³).	l (cm).	S (cm⁻¹).		$(\Delta\nu_{\frac{1}{2}})_a$ (cm⁻¹).	(valeurs limites).	A (moyenne).
Formamidoxime :							
$\nu_{OH} = 3620$ cm⁻¹...	0,4	7	10	OH	46	0,93	0,93
Acétamidoxime :							
$\nu_{OH} = 3610$ cm⁻¹...	1,6	2,48 (OH seulement)	10	OH	28	1,2 -1,3	1,25
$\nu_{NH_a} = 3516$ » ...				NH_a	40	0,85	0,85
$\nu_{NH_s} = 3412$ » ...	3,25	7		NH_s	34	0,61	0,61
Propanamidoxime :							
$\nu_{OH} = 3620$ cm⁻¹...	9,7	2,48	10 à 45	OH	28 à 46	1,17-1,22	1,20
$\nu_{NH_a} = 3516$ » ...	11	4,5		NH_a	40 à 54	0,90-1,06	0,96
$\nu_{NH_s} = 3410$ » ...				NH_s	36 à 44	0,67-0,70	0,68
Butanamidoxime :							
$\nu_{OH} = 3610$ cm⁻¹...	8,9	2,48	10	OH	26 à 46	1,10-1,24	1,17
$\nu_{NH_a} = 3510$ » ...	12,4	4,5		NH_a	40 à 46	0,75-0,86	0,82
$\nu_{NH_s} = 3400$ » ...	13	7		NH_s	30 à 40	0,59-0,60	0,60
Benzamidoxime :							
$\nu_{OH} = 3615$ cm⁻¹...	5,6	2,48	10 à 25	OH	24 à 42	1,17-1,25	1,19
$\nu_{NH_a} = 3515$ » ...	7,6	4,5		NH_a	32 à 42	0,62-0,63	0,63
$\nu_{NH_s} = 3410$ » ...		7		NH_s	21 à 34	0,43-0,48	0,46
						A extrapolée.	
Valéramide :							
$\nu_{NH_a} = 3535$ cm⁻¹...	6,1 à 2,7	7	10	NH_a	18 à 24	0,76	
$\nu_{NH_s} = 3418$ » ...				NH_s	16 à 23	0,51	
Hexanamide :							
$\nu_{NH_a} = 3540$ cm⁻¹...	7,7 à 3,8	7	10	NH_a	18 à 34	0,74	
$\nu_{NH_s} = 3420$ » ...				NH_s	16 à 32	0,49	

A est exprimée en 10^4 mole⁻¹.l.cm⁻².

Nous avons également mesuré l'intensité des bandes de vibration NH_2 de la valéramide et de l'hexanamide [sur le coefficient d'extinction de ces composés, voir : Cleverley ([8])]. Le tableau II contient nos résultats. La formamidoxime étant particulièrement peu soluble dans le tétrachlorure de carbone, nous n'avons pu en dissoudre que 0,8 mg dans 200 cm^3 de solvant; nous obtenons ainsi un ordre de grandeur de l'intensité de la bande OH, mais nous n'arrivons pas à mesurer celle des bandes NH. Pour les autres amidoximes, l'ensemble des concentrations, des longueurs des cuves et des valeurs des fentes sont rassemblées dans le tableau II. Nous avons indiqué, pour les amidoximes, les valeurs extrêmes obtenues pour A, et la moyenne des différentes mesures. Les amides présentant des phénomènes d'association, même à de faibles concentrations, nous avons fait varier la concentration et extrapolé à dilution infinie. Nous pouvons remarquer :

1° que les valeurs de A pour la bande OH des amidoximes sont voisines de celles observées pour le phénol;

2° que les bandes de vibration NH des amidoximes ont des intensités voisines de celles des bandes NH des amides, un peu plus élevées que celles des diarylamines (0,44) et très supérieures à celles des dialcoylamines (0,01) ([9]).

La proximité de la double liaison C=N semble augmenter considérablement l'intensité des groupements OH et NH_2 comme l'accroît la proximité d'un groupement carbonyle ou d'un noyau phényle.

(*) Séance du 2 avril 1962.

([1]) J. BARRANS, Mme R. MATHIS et F. MATHIS, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 419.

([2]) W. J. ORVILLE-THOMAS et A. E. PARSONS, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1958, p. 460.

([3]) D. PREVORSĚK, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1333.

([4]) D. A. RAMSAY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1953, p. 72.

([5]) G. M. BARROW, *J. Chem. Phys.*, 59, 1955, p. 1129.

([6]) T. L. BROWN et M. T. ROGERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 577; T. L. BROWN, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 820.

([7]) W. C. COBURN et E. GRUNWALD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1318.

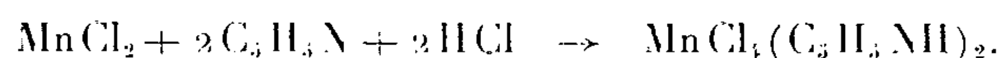
([8]) CLEVERLEY, dans *Technique of organic chemistry*, IX, Interscience, New-York, 1956, p. 513.

([9]) P. A. RUSSELL et H. W. THOMPSON, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 483.

(Faculté des Sciences, Toulouse.)

LUMINESCENCE. — *Complexes luminescents du chlorure de manganèse avec les amines.* Note (*) de M. **Hugues Payen de la Garanderie**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans une Note intitulée « Sur une classe nouvelle de corps solides photoluminescents » S. Schlivitch a montré que les complexes obtenus en faisant agir la pyridine ou la quinoléine sur $MnCl_2$, en présence d'acide chlorhydrique, sont brillamment luminescents [1]. Les complexes, obtenus avec la pyridine, ont été ensuite identifiés [2] : ainsi 1 mol de pyridine conduit à un composé rouge orangé $MnCl_2(C_5H_5NHCl)$, H_2O dans lequel la structure $MnCl_2$ est conservée, ainsi qu'à un composé non hydraté, également rouge orangé $MnCl_2(C_5H_5NHCl)$, et 2 mol de pyridine fournissent un composé vert, dans lequel le manganèse a la coordinence 4 :



$$MnCl_2 + 2C_5H_5N + 2HCl \rightarrow MnCl_4(C_5H_5NH)_2.$$

Dans tous ces cas la luminescence est due à une transition à caractère mixte dipolaire magnétique et quadrupolaire électrique de l'ion Mn^{++}.

La présente Note montre qu'il s'agit bien là de toute une classe de produits, dont la luminescence n'avait pas été signalée antérieurement à [1]; ces produits sont remarquables par le fait que le manganèse y apparaît comme un constituant de la molécule et non comme une impureté activatrice.

Préparation. — Avec les amines aliphatiques, telles la méthylamine ou l'éthylamine, il suffit de faire cristalliser par ébullition une solution de chlorure de manganèse en présence de la proportion stœchiométrique d'amine et d'un excès d'acide chlorhydrique. On peut obtenir ainsi les composés avec 1 ou 2 mol d'amine; la fluorescence des deux types est de couleur rose ou rouge.

Avec la triméthylamine, seul le composé à 1 mol d'amine existe, encore doit-on le déshydrater pour obtenir une luminescence orangée.

Avec les amines aryliques (aniline ou toluidine) on n'a obtenu également que les composés à 1 mol d'amine. Ils doivent être déshydratés; on observe alors une fluorescence rouge.

Avec la pyridine et les amines qui en dérivent, le composé rouge orangé se prépare en mélangeant les proportions stœchiométriques de $MnCl_2$ et de l'amine, en présence d'acide chlorhydrique, et faisant cristalliser; avec la picoline et la pipéridine le complexe n'est encore luminescent que déshydraté. Le composé vert à 2 mol d'amine nécessite une proportion d'amine plus forte que la proportion stœchiométrique, car il y a entraînement de celle-ci sous forme de chlorhydrate lors de l'ébullition.

Les complexes obtenus avec l'ammoniaque et le chlorure de manganèse ne sont pas luminescents.

Fluorescence et durées de vie. — Toutes ces substances présentent un déclin exponentiel.

Les complexes roses et rouges à 1 mol d'amine ont une durée de vie de l'ordre de 0,2 à 0,3 ms en général. Le complexe à la pyridine fait exception : on peut obtenir, soit la forme hydratée, soit la forme non hydratée, dont l'émission spectrale est sensiblement la même avec un maximum λ_{max} à 0,650 μ, mais dont les durées de vie respectives τ sont 0,22 et 0,029 ms.

La durée de vie des fluorescences vertes est plus grande, de l'ordre de la milliseconde. Le tableau ci-dessous donne les durées de vie à température ordinaire; elles décroissent avec la température parallèlement au rendement de la luminescence.

Seuls les composés cycliques paraissent donner une luminescence verte. Ils sont tous très brillants; celui à la pipéridine l'est tout particulièrement et se signale aussi par une durée de vie remarquablement longue 2,8 ms.

Amine.	λ_{max} (μ).	τ (ms) à 20° C.
1. *Complexes à* 1 mol *d'amine, hydratés* $(MnCl_2(AmHCl), H_2O$.		
Méthylamine	Bande diffuse	0,20
Éthylamine	0,607	0,26
Pyridine	0,650	0,22
Quinoléine	0,620	0,31
Isoquinoléine	0,630	0,36
Acridine	0,595	-
2. *Complexes à* 1 mol *d'amine, déshydratés* $MnCl_2(AmHCl)$.		
Triméthylamine	0,655	0,27
Aniline	0,670	0,37
Toluidine	0,658	0,17
Pyridine	0,650	0,029
Picoline	0,656	0,33
Pipéridine	0,653	0,32
3. *Complexes verts à* 2 mol *d'amine*, $MnCl_2$, 2 Am, 2 HCl.		
Pyridine	0,525	0,84
Quinoléine	0,525	0,43
Acridine	0,523	-
Picoline	0,524	0,56
Pipéridine	0,538	2,8
4. *Complexes roses à* 2 mol *d'amine* $MnCl_2$, 2 Am, 2 HCl.		
Méthylamine	0,600	0,045
Éthylamine	0,602	0,12

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) S. SCHLIVITCH, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2047.

(2) K. NIKOLITCH, H. PAYEN DE LA GARANDERIE et S. SCHLIVITCH, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4143.

(*Laboratoire de Luminescence*, 12, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Exciton du naphtalène et de l'octodeutéronaphtalène à 4°K.* Note de M[lle] **Andrée Ciais**, transmise par M. Auguste Rousset.

Étude des niveaux quasi hydrogénoïdes dans les spectres d'absorption de $C_{10}H_8$ et $C_{10}D_8$ à 4°K; structure vibrationnelle.

Dans un récent article, P. Pesteil a proposé une nouvelle interprétation des spectres d'absorption des substances aromatiques cristallisées : une formule du type quasi hydrogénoïde permet d'expliquer les raies les plus intenses des spectres (1). Reprenant cette étude dans le cas du naphtalène, P. Pesteil et moi-même avons donné une interprétation de nombreuses raies plus faibles [levée de la dégénérescence des niveaux excitoniques par effet Stark (2)]. Par la suite, M. Benarroche a montré l'existence de niveaux quasi hydrogénoïdes dans le spectre d'absorption du 2.6-diméthylnaphtalène (3).

Le but de la présente Note est de donner une étude comparative des niveaux mis en évidence dans les spectres d'absorption du naphtalène $C_{10}H_8$ et de son homologue deutéré $C_{10}D_8$.

Les fréquences des divers niveaux figurant dans le tableau ci-après sont déterminées à l'aide de la formule proposée par P. Pesteil (1) :

$$\nu' = A - \frac{B}{n^2}.$$

J'ai été amenée à modifier légèrement les constantes A et B relatives au deutéronaphtalène à la suite de résultats expérimentaux obtenus à 4°K (la première détermination de ces constantes avait été faite d'après l'étude d'un spectre obtenu à 20°K, partant moins bien résolu).

Les valeurs adoptées pour ces constantes sont les suivantes : naphtalène : $A = 31\,980$, $B = 3\,816$; deutéronaphtalène : $A = 32\,090$, $B = 3\,816$.

J'ai obtenu également les vibrations se rattachant à ces divers niveaux. Il serait trop long de les exposer ici. Pour le naphtalène, ces vibrations sont les suivantes : 433 et 905 (b_{1g}) et 501, 702, 987, 1386, 1429 (a_{1g}); les vibrations correspondantes : 419 et 852 (b_{1g}), 483, 641, 842, 1237, 1398 (a_{1g}) apparaissent dans le spectre du deutéronaphtalène. On trouve également les combinaisons des vibrations pour la presque totalité des niveaux jusqu'au niveau 14 et pour le niveau infini. Les niveaux supérieurs à 14, le niveau infini excepté, sont très rapprochés : on obtient souvent, lorsqu'ils ont même polarisation, une seule composante moyenne correspondant à deux ou trois d'entre eux.

Niveaux du naphtalène et du deutéronaphtalène.

		Naphtalène.		Deutéronaphtalène.	
n.	n^2.	Calculé.	Mesuré.	Calculé.	Mesuré.
1........	3816	28 164	28 169 (*a* et *b*) f	28 274	28 274 (*a* et *b*) f
2........	954	31 026	31 025 (*b*) f	31 136	31 136 (*b*) f
3........	424	31 556	31 557 (*b*) f	31 666	31 666 (*b*) f
4........	238	31 742	31 744 (*a*), 31 740 (*b*) f	31 852	31 851 (*b*) f
5........	153	31 827	31 827 (*a* et *b*) f	31 937	31 935 (*a*) m
6........	106	31 874	31 877 (*a* et *b*) m	31 984	31 984 (*a*) m
7........	78	31 902	31 906 (*a* et *b*) m	32 012	32 013 (*a*) m
8........	60	31 920	31 922 (*a* et *b*) m	32 030	32 032 (*a*) m
9........	47	31 933	31 934 (*a*), 31 931 (*b*) f	32 043	32 043 (*a* et *b*) m
10........	38	31 942	31 941 (*a*), 31 940 (*b*) f	32 052	32 055 (*a*) m
11........	31	31 949	31 950 (*a*), 31 951 (*b*) f	32 059	32 059 (*b*) m
12........	26	31 954	31 954 (*a*) f	32 064	32 062 (*a*) m
13........	22	31 958	31 959 (*b*) f	32 068	32 068 (*b*) f
14........	19	31 961	31 960 (*a*) m	32 071	32 069 (*a*) m
15........	17	31 923 }	31 964 (*b*) f	{ 32 073	32 073 (*b*) m
16........	15	31 965 }		{ 32 075	32 076 (*b*) m
17........	13	31 967	31 968 (*b*) m	32 077	32 080 (*b*) m
20........	9	31 971	31 971 (*a* et *b*) m	32 081	32 083 (*b*) m
28........	5	31 975	31 976 (*a*) F	32 085	32 085 (*a*) F
∞........	0	31 980	31 984 (*a* et *b*) TF	32 090	32 090 (*a* et *b*) F

Les polarisations se correspondent correctement pour le naphtalène et le deutéronaphtalène. Les niveaux de même *n* ont presque toujours même polarisation. Seuls quelques niveaux entre 4 et 11 sont polarisés à la fois *a* et *b* pour le naphtalène et seulement *a* ou *b* pour le deutéronaphtalène. Mais la composante qui n'apparaît pas dans le deutéronaphtalène correspond à une raie très faible dans le naphtalène et rattachée seulement aux vibrations les plus fortes.

D'autre part, aussi bien pour le naphtalène que pour le deutéronaphtalène, une vibration a_{1g} rattachée à un niveau polarisé (*a*) donne une raie polarisée (*a*). Cette même vibration rattachée à un niveau polarisé (*b*) donne une raie polarisée (*b*). Au contraire, une vibration de type b_{1g} donne une raie polarisée (*b*) lorsqu'elle s'ajoute à un niveau polarisé (*a*) et une raie polarisée (*a*) lorsqu'elle s'ajoute à un niveau polarisé (*b*). Ainsi, la vibration 501 (a_{1g}) du naphtalène rattachée au niveau 3 de fréquence 31 557 (*b*) donne la raie 32 058 (*b*) alors que rattachée au niveau 14 de fréquence 31 960 (*a*), cette même vibration donne la raie 32 462 polarisée (*a*). Par contre, la vibration 905 (b_{1g}) rattachée au niveau 3 polarisé (*b*) donne la raie 32 463 (*a*).

Lorsque deux vibrations de type a_{1g} s'ajoutent à un même niveau, la polarisation de la raie obtenue reste identique à celle du niveau.

Au contraire, si les deux vibrations ajoutées sont l'une a_{1g} et l'autre b_{1g}, la raie obtenue est polarisée (*a*) si le niveau est polarisé (*b*) et réciproquement polarisée (*b*) si le niveau est polarisé (*a*). Enfin, si les vibrations sont toutes deux de type b_{1g} les polarisations restent inchangées : la raie a la même polarisation que le niveau lui-même.

Les mesures concernant le naphtalène sont en bon accord avec celles publiées par Craig [4]. Les vibrations adoptées pour le naphtalène et son homologue sont également en accord avec celles proposées par Craig [5]

J'ai constaté, pour le deutéronaphtalène, l'éclatement des niveaux déjà signalé pour le naphtalène [1]. Les premiers niveaux apparaissent très faiblement mais les sous-niveaux sont le plus souvent forts et même très forts parfois.

Le niveau I est assez faible dans son ensemble; il paraît cependant être lui-même éclaté en plusieurs sous-niveaux.

De plus, chacun des sous-niveaux correspondant aux divers niveaux des spectres du naphtalène et du deutéronaphtalène est accompagné d'une structure fine. Cette dernière comprend en moyenne une dizaine de raies très fines réparties symétriquement de part et d'autre de chaque sous-niveaux à des intervalles égaux à 2, 3, 4, ... fois 14 cm^{-1}. Ces composantes sont d'autant plus nombreuses que le sous-niveau considéré est plus éloigné du niveau *n* correspondant.

(1) P. PESTEIL, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 661.
(2) A. CIAIS et P. PESTEIL, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 849.
(3) M. BENARROCHE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1406.
(4) D. P. CRAIG, *Molec. Physics.*, 4, 1961, p. 97.
(5) D. P. CRAIG, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 253, 1961, p. 543-583.

(*Laboratoire de Physique P. C. B. 1; Faculté des Sciences, Marseille.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Excitation du niveau de* 7,6 MeV *du* ^{12}C *par des neutrons de* 14 MeV. Note (*) de MM. **Robert Bouchez**, **Michel Dubus**, **Jean Duclos**, **Dennis Hamilton**, **Paul Perrin** et **Pierre Quivy**, transmise par M. Louis Néel.

Mise en évidence par diffusion (n, n') de l'excitation du niveau 0^+ (7,66 MeV) du ^{12}C avec des neutrons de 14 MeV mesurés par spectrométrie à temps de vol. La probabilité de cette excitation est 10 % par rapport à celle du niveau 2^+ (4,43 MeV), pour un angle de diffusion de 22°.

1. L'étude du niveau à symétrie sphérique 0^+ de 7,6 MeV du ^{12}C est importante tant au point de vue de la structure nucléaire qu'au point de vue de son rôle dans le cycle de combustion de l'hélium ($3\alpha \rightarrow {}^{12}C$).

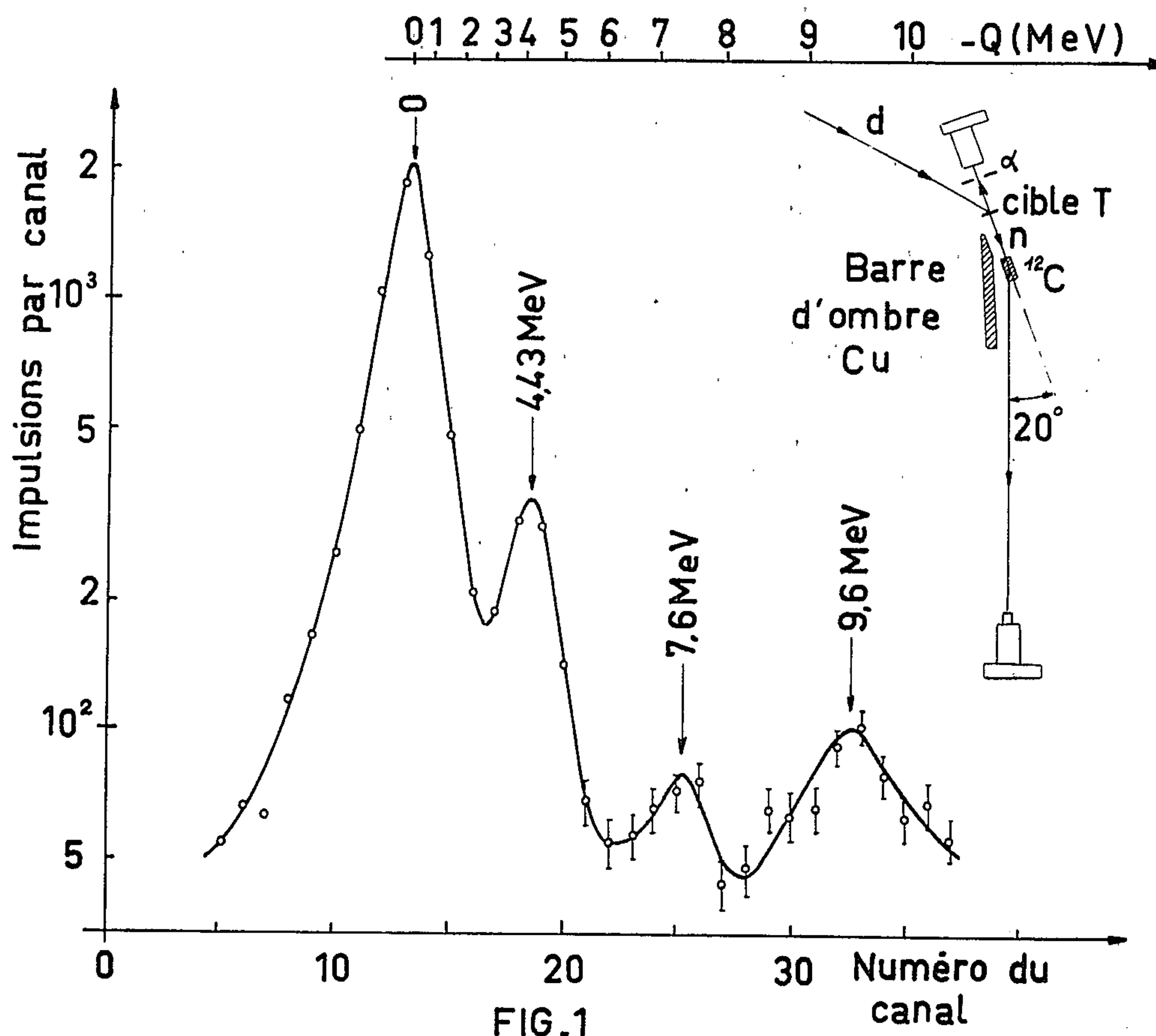


FIG. 1

A partir du niveau fondamental du ^{12}C, l'excitation du niveau de 7,6 MeV, correspondant à la transition mono-polaire $0^+ \rightarrow 0^+$, a été observée par diffusion (e, e') avec des électrons (1) de 187 MeV et par diffusion (p, p') avec des protons (2) de l'ordre de 15 MeV.

2. Les expériences rapportées ici montrent que des neutrons de 14 MeV produisent aussi une telle excitation. Sur les spectres de neutrons diffusés donnés (*fig.* 1 et 2), on observe le pic élastique et les pics inélastiques des trois premiers niveaux excités 4,43, 7,6 et 9,6 MeV. D'abord suggéré sur

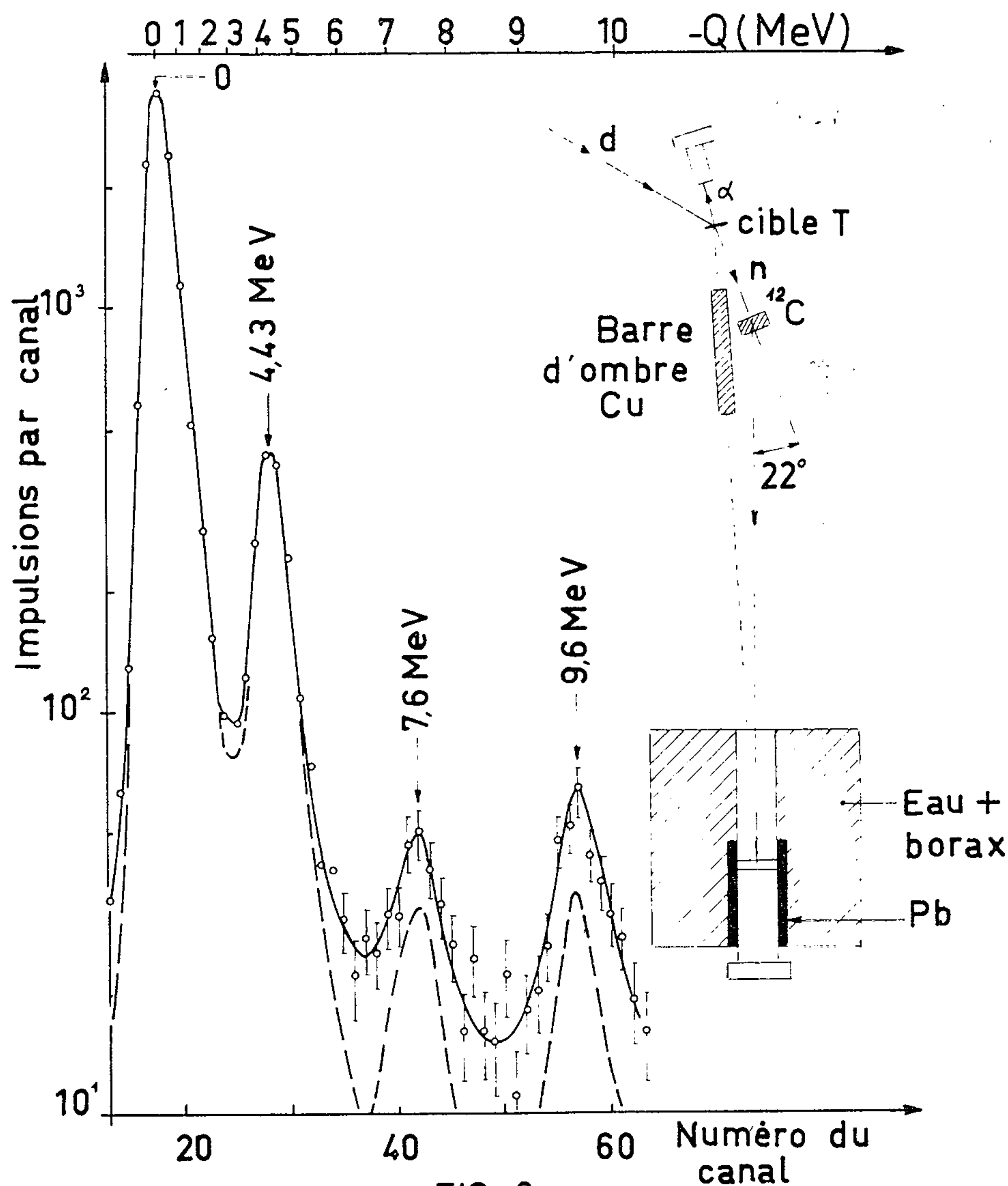


Fig. 1 et 2. — Spectre des neutrons de la diffusion (n, n') sur une cible de ^{12}C. (Sur la courbe en pointillé, le bruit de fond a été déduit.)

le spectre 1, le pic dû au niveau de 7,6 MeV est nettement mis en évidence sur le spectre 2 obtenu avec un dispositif de plus grande résolution.

Le premier appareillage utilise l'accélérateur 300 kV Philips (GN 1) du Centre d'Études nucléaires de Grenoble. Le convertisseur temps-amplitude, du type Culligan ([3]), a une résolution de 10^{-10} s dans une plage de linéarité de 5.10^{-8} s; les détecteurs α et neutrons sont des photo-

multiplicateurs 56 AVP équipés de scintillateurs organiques. L'expérience s'effectue dans un plan horizontal à 1 m du sol. Le taux de comptage dans le détecteur α est $1,8.10^4$ α/s, et le spectre donné (*fig.* 1) correspond à une durée d'expériences de 15 h.

Le second appareillage utilise l'accélérateur 300 kV Sames de l'Université; l'amélioration du dispositif porte essentiellement sur la diminution du bruit de fond obtenue en effectuant l'expérience à 2 m du sol et sur l'augmentation de la résolution en utilisant une base de vol de 2 m au lieu de 1,20 m, l'angle solide étant même accru par l'utilisation d'un photomultiplicateur 58 AVP. Le convertisseur à lampes 6 BN 6 a une plage linéaire de 7.10^{-8} s. Le taux de comptage α est environ 10^4 α/s, et le spectre présenté (*fig.* 2) correspond aussi à 15 h de mesures.

Notons que l'intensité relative du pic de 7,6 MeV par rapport au premier pic inélastique de 4,43 MeV est de l'ordre de 10 % à 22° (labo) (*fig.* 2).

En outre, on a observé pour le pic de 7,6 MeV, au cours des premières expériences, une distribution angulaire concentrée vers l'avant.

3. Ces résultats préliminaires, sur l'intensité relative et la distribution angulaire, analogues à ceux ([2]) de la diffusion (p, p') indiquent que l'excitation $0^+ \rightarrow 0^+$ se produit principalement par interaction directe. Le fait que l'excitation a lieu à la fois par électron, proton, ou neutron, est aussi en faveur d'un tel processus.

Notons qu'au cours de ce processus, le cœur $\alpha\,(1\,s)^4$ n'est vraisemblablement pas modifié, l'énergie de liaison d'un nucléon du cœur étant environ 20 MeV, plus grande que l'énergie cinétique du nucléon incident.

Ces résultats joints au fait que le niveau 0^+ de 7,6 MeV se désintègre presque uniquement ([4]) en 3α ($\gamma\gamma/\alpha \simeq 3.10^{-4}$) indiquent que les groupements α prédominent dans la structure et la diffusion.

(*) Séance du 2 avril y962.

([1]) J. H. Fregeau, *Phys. Rev.*, 104, 1956, p. 225.
([2]) R. W. Peelle, *Phys. Rev.*, 105, 1957, p. 1311.
([3]) G. Culligan et N. H. Lipman, *Rev. Sc. Instr.*, 31, 1960, p. 1209.
([4]) D. E. Alburger, *Proceedings Rutherford Conference*, 1961, p. 829.

(*Laboratoire de Physique nucléaire, Centre d'Étude nucléaires et Université de Grenoble.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude théorique de l'influence d'un champ magnétique extérieur sur la résonance nucléaire du cobalt métallique pulvérulent.* Note (*) de MM. **Jacques Hervé** et **Jean-Noël Aubrun**, présentée par M. Louis de Broglie.

Introduction. — Le signal très intense de résonance nucléaire du cobalt métallique en champ extérieur nul a été attribué par Portis et Gossard [1] aux noyaux situés dans les parois de Bloch qui, par suite du mouvement de celles-ci, sont soumis à un champ RF bien plus intense que celui appliqué extérieurement. A l'appui de cette hypothèse, les auteurs vérifiaient qu'un champ magnétique continu suffisamment intense pour supprimer les parois annulait le signal de résonance.

Nous avons précisé théoriquement les conséquences d'une telle hypothèse en étudiant systématiquement l'amplitude du signal en fonction du champ magnétique appliqué, et de l'orientation de ce dernier par rapport au champ RF servant à détecter la résonance. Dans cette théorie nous avons introduit un certain champ « critique », valeur minimale du champ qu'il faut appliquer à une paroi pour la supprimer. Pour plus de généralité nous supposons une distribution de valeurs de ce champ « critique », pouvant dépendre de la forme et des dimensions des grains de la poudre utilisée comme échantillon pour la résonance.

Signal donné par les noyaux d'une paroi. — Étudions l'action d'un champ extérieur $\vec{H}$ sur une paroi de Bloch séparant deux domaines d'aimantation respective $\vec{I}_1$ et $\vec{I}_2$. Seule est efficace la projection H_D de $\vec{H}$ sur la bissectrice extérieure D de l'angle $(\vec{I}_1, \vec{I}_2)$ (*fig.* 1). Nous définissons le champ critique H_0 tel que pour $H_D < H_0$, l'action de $\vec{H}$ se limite à un déplacement de la paroi n'entraînant pas de diminution du signal et pour $H_D > H_0$ la paroi est supprimée et le signal disparaît. Tant que la paroi existe, le signal est proportionnel au carré de la projection « utile » h_D du champ RF $\vec{h}$ (*fig.* 1) et à la probabilité d'existence dW_D de la direction D. La contribution de la paroi considérée est donc :

$$ds_D = 0 \quad \text{si } H_D > H_0; \qquad ds_D = A h_D^2 \, dW_D \quad \text{si } H_D < H_0,$$

où A est indépendant de h et H.

Cas d'une poudre à champ critique H_0 *uniforme.* — L'échantillon étant une poudre et supposé préalablement désaimanté, toutes les directions D sont également probables. En utilisant les axes représentés sur la figure 2, où $\vec{H}$ est dirigé selon Oz, $\vec{h}$ dans le plan xOz faisant l'angle α avec Oz, et D définie par ses angles polaires θ et φ, il vient

$$h_D = h(\sin\alpha \sin\theta \cos\varphi + \cos\alpha \cos\theta) \qquad \text{et} \qquad dW_D = \frac{1}{2\pi} \sin\theta \, d\theta \, d\varphi.$$

Le signal total sera désigné par s (H, H_0). Tant que H reste inférieur à H_0 il ne supprime aucune paroi et le signal garde une valeur constante $Ah^2/3$ que nous prendrons égale à 1 par un choix convenable d'unités. Pour $H > H_0$ le signal s'écrit :

$$s(H, H_0) = \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_{\theta_1}^{\frac{\pi}{2}} A h_D^2 \sin\theta \, d\theta \, d\varphi,$$

où θ_1 est défini par

$$\cos\theta_1 = \frac{H_0}{H}.$$

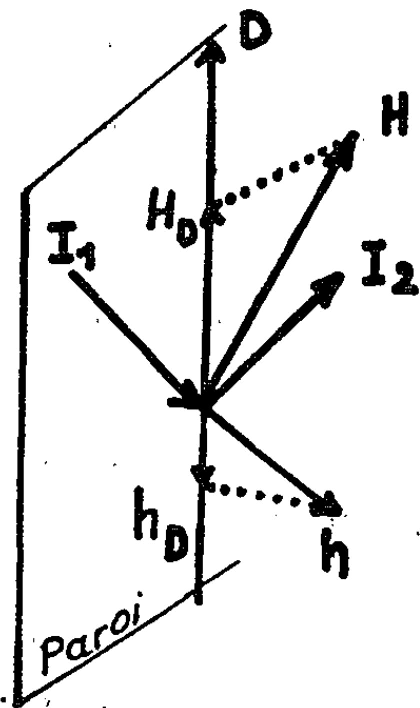


Fig. 1.

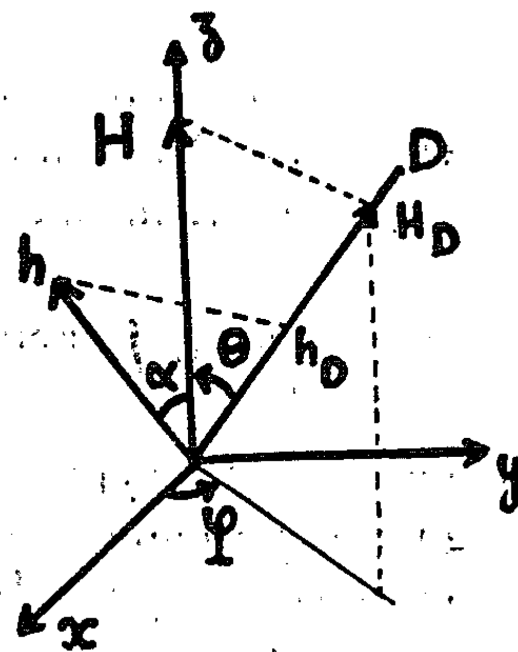


Fig. 2.

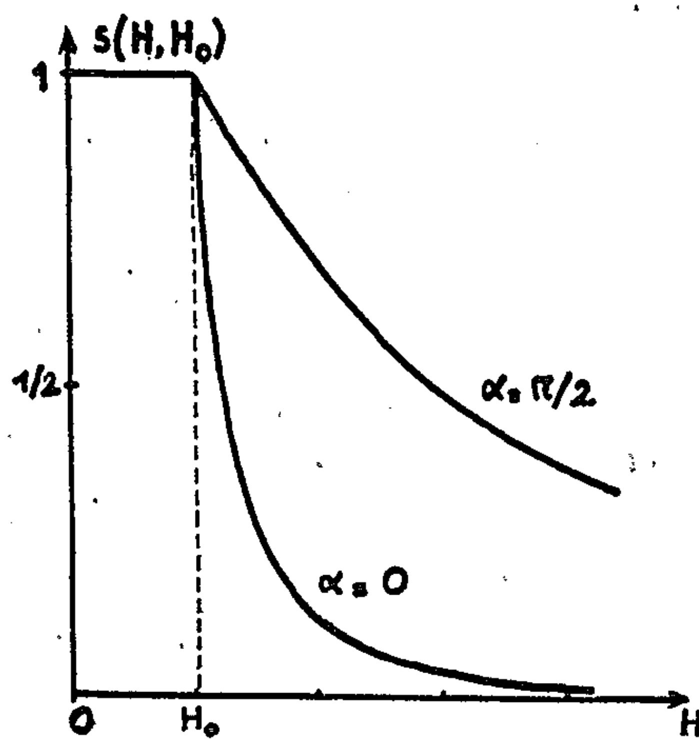


Fig. 3.

Il en résulte les relations.

$$H < H_0 : \quad s(H, H_0) = 1,$$

$$H > H_0 : \quad s(H, H_0) = \frac{3}{2}\sin^2\alpha\left(\frac{H_0}{H}\right) + \left(\frac{1}{2}\right)(2 - 3\sin^2\alpha)\left(\frac{H_0}{H}\right)^3.$$

La figure 3 donne les variations de s(H, H_0) pour $\alpha = 0$ et $\alpha = \pi/2$.

Cas d'une distribution des valeurs de H_0. — En général les grains de la poudre n'ont ni même forme ni mêmes dimensions; il en résulte que H_0 n'a pas la même valeur pour toutes les parois. Désignons par $f(H_0)$ la densité de probabilité de H_0 et par $F(H_0)$ sa fonction de répartition. Alors le signal réel est obtenu à partir de $s(H, H_0)$ par la relation

$$S(H) = \int_0^{\infty} s(H, H_0) f(H_0)\, dH_0$$

qui s'écrit encore

$$S(H) = \int_0^{H} s(H, H_0) f(H_0)\, dH_0 + \int_H^{\infty} f(H_0)\, dH_0,$$

la valeur de $s(H, H_0)$ étant celle définie plus haut pour $H > H_0$. Par intégration par parties nous obtenons une expression de $S(H)$ où ne figure que $F(H_0)$ et certains de ses moments, soit

$$S(H) = 1 - \frac{3}{2}\sin^2\alpha \frac{1}{H}\int_0^{H} F(H_0)\, dH_0 - \frac{3}{2}(2 - 3\sin^2\alpha)\frac{1}{H^3}\int_0^{H} H_0^2 F(H_0)\, dH_0.$$

Conclusions. — Cette expression donne donc la loi de variation de l'amplitude du signal de résonance en fonction du champ appliqué H, de l'angle α de ce champ avec le champ RF servant à détecter la résonance et de la fonction de répartition du champ H_0. Cette fonction $F(H_0)$ n'est pas connue en général. Nous remarquons que la loi précédente permet de la déterminer expérimentalement de façon simple en mesurant $S(H)$ pour une orientation particulière, telle que $\sin^2\alpha = 2/3$ ($\alpha = 54^\circ 44'$), car dans ce cas

$$S(H) = 1 - \frac{1}{H}\int_0^{H} F(H_0)\, dH_0,$$

d'où l'on tire

$$F(H_0) = 1 - \frac{d[H_0 S(H_0)]}{dH_0},$$

$F(H_0)$ étant ainsi déterminée, on pourra calculer la valeur de $S(H)$ pour d'autres orientations et la confronter avec l'expérience. Nous avons éprouvé cette théorie en étudiant expérimentalement différentes poudres de cobalt. Les résultats obtenus seront publiés incessamment.

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) A. M. PORTIS, A. C. GOSSARD, *J. Appl. Phys.*, suppl. 31, 1960, p. 205 S.

(*Laboratoire d'Électronique et Radioélectricité*, B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la configuration moléculaire du dichloro-1.3 propane et de certains de ses dérivés.* Note (*) de M. **Henri Lumbroso**, présentée par M. Paul Pascal.

Il y a quelques années nous avons communiqué et interprété les moments électriques du dichloro-1.3 diméthyl-2.2 propane $(CH_3)_2C(CH_2Cl)_2$, du dichloro-1.3 méthyl-2 nitro-2 propane $CH_3C(NO_2)(CH_2Cl)_2$, du tris-(chlorométhyl)-2.2.2 éthane $CH_3C(CH_2Cl)_3$, du tris-(chlorométhyl)-nitrométhane $NO_2C(CH_2Cl)_3$ et du tétrakis-(chlorométhyl)-méthane $C(CH_2Cl)_4$ (1). Tenant compte de données plus récentes, il nous a paru nécessaire de réexaminer de façon critique certains résultats publiés à cette époque (2).

Le moment du dichloro-1.3 diméthyl-2.2 propane est, en solution benzénique, à 25° : 2,26 D [(1), (3)]; il est voisin de celui du dichloro-1.3 propane mesuré dans le même solvant : 2,24 D (4); 2,10 D (5), ce qui donne à penser que ces deux molécules ont une configuration similaire car le moment d'un radical CH_3 est égal à celui d'une liaison C—H.

Le spectre infrarouge du dichloro-1.3 propane (6) n'a pas été analysé suffisamment pour en déduire sa configuration moléculaire. Le dibromo-1.3 propane, dont le moment est voisin et la structure sans doute similaire [car μ(C—Br) est peu différent de μ(C—Cl)], a été plus étudié [(7), (8)]. Mais les conclusions atteintes par Goubeau et Pajenkamp, d'une part, et par Hayashi (8), d'autre part, à la suite d'un examen du spectre Raman du dibromo-1.3 propane liquide sont en désaccord. Pour les deux premiers auteurs, la molécule existerait sous deux formes : une forme plane *cis* (I) [où les deux liaisons C—Br sont situées dans le plan CCC, à l'extérieur de cet angle : φ = (CCBr, CCC) = 0°] et une forme dite *spatiale* gauche T_g^*, de moment nul ($\varphi_1 = +75°,5$; $\varphi_2 = -75°,5$); pour le troisième, elle serait préférentiellement sous la forme gauche GG′ (II*) ($\varphi_1 = +120°$, $\varphi_2 = -120°$).

En raison de cette ambiguïté, nous avons cherché à déduire la configuration privilégiée du dichloro-1.3 propane (et de son dérivé diméthylé en 2,2) à partir d'autres données que les mesures spectroscopiques. En premier lieu, nous pouvons exclure, comme peu probable, la forme *spatiale* T_g^*, car elle n'est pas observée pour la molécule de chlorure de propyle qui possède préférentiellement une configuration gauche G* ($\varphi = \pm 120°$), l'autre forme étant une forme plane *trans* ($\varphi = 0°$) (9). Le moment calculé pour les formes (I) et (II*) du dichloro-1.3 propane est de 2,22 D, voisin donc du moment expérimental; celui prévu pour une forme mixte (III*) (où $\varphi_1 = 0°$, $\varphi_2 = \pm 120°$) aurait encore un moment de 2,22 D. Selon H. B. Thompson et Hanson (5), les isomères gauches (III*) et (II*) seraient moins stables, de 905 et de 1810 cal/mole respectivement,

que l'isomère (I); mais le fait que le moment des trois configurations (I), (II*) et (III*) soit égal explique que le moment du dichloro-1.3 propane gazeux soit indépendant de la température, entre 374,1 et 484,6°K ([10]), et que celui du dibromo-1.3 propane ait, en solution benzénique, une valeur pratiquement identique à 25 et à 64°C ([11]). La stabilité plus grande de la forme gauche G* du chlorure de propyle gazeux, relativement à celle de sa forme plane *trans* ([8]), serait due à une absence de répulsion électrostatique entre le groupement méthyle et l'atome de chlore ([12]). Une non-répulsion, ou même une attraction électrostatique, entre l'atome de chlore 1 et le radical méthylène CH_2Cl(2) devrait stabiliser les formes (III*) et (II*) du dichloro-1.3 propane, mais la répulsion électrostatique entre les atomes de chlore doit y être plus forte que dans la forme plane *cis* (I), la distance Cl...Cl étant dans ces trois formes respectivement, de 4,20, 3,82 et 5,40 Å.

Le dichloro-1.3 méthyl-2 nitro-2 propane $CH_3C(NO_2)(CH_2Cl)_2$ possède, en solution benzénique, à 25°, un moment de 3,24 D ([1]). On peut prévoir pour ce composé quatre isomères de rotation, d'après la forme de leur chaîne Cl(1)CH_2—C—CH_2Cl(2) que nous supposerons similaire à celle des isomères de rotation du dichloro-1.3 propane : un isomère (I) pour lequel $\varphi_1 = \varphi_2 = 0°$; un isomère (II*) où $\varphi_1 = +120°$, $\varphi_2 = -120°$; un isomère (III'*) pour lequel $\varphi_1 = 0°$; $\varphi_2 = +120°$; et un isomère (III″*) où $\varphi_1 = 0°$; $\varphi_2 = -120°$ (sens positif des rotations φ : de la position plane vers le radical nitro). Leur moment est, respectivement : 4,9, 2,7, 4,9 et 2,7 D. Une discussion qualitative sur la grandeur des potentiels d'interaction électrostatique entre les dipôles μ(C—Cl) (1,5 D) et μ(C—NO_2) (3,0 D) conduit à écarter les configurations (II*) et (III'*). La molécule existerait donc surtout sous la forme (III″*), comme l'indique la valeur de son moment.

Le tris-(chlorométhyl)-2.2.2 éthane $CH_3C(CH_2Cl)_3$ a, en solution benzénique, à 25°, un moment de 1,79 D ([1]) ou de 2,10 D ([3]). Le moment de $CH_3C(CH_2Br)_3$ serait de 1,83 D ([13]) ou de 2,05 D ([14]). Nous supposerons que dans tous les isomères de rotation le groupement d'atomes médian Cl—CH_2—C—CH_3 possède une configuration plane *trans*. Nous pouvons alors, comme pour le dichloro-1.3 méthyl-2 nitro-2 propane, considérer quatre isomères selon la forme de leur chaîne Cl(1)CH_2—C—CH_2Cl(2), que nous désignerons, par analogie avec l'exemple précédent : isomères (I), (II*), (III'*) et (III″*) (sens positif des rotations φ : de la position plane vers l'atome de chlore du groupement CH_2Cl médian). Leur moment serait, respectivement : 1,9, 3,7, 3,7 et 1,9 D. Seuls les isomères (I) et (III″*) existent sans doute dans un échantillon chimique donné de $CH_3C(CH_2Cl)_3$ [et de $CH_3C(CH_2Br)_3$], leur proportion relative étant difficile à calculer *a priori*.

La molécule de tris-(chlorométhyl)-nitrométhane $NO_2C(CH_2Cl)_3$ présente, en solution benzénique, à 25°, un moment de 2,85 D ([1]). Admettant encore

que son groupement substituant médian possède une configuration plane *trans*, quatre isomères sont possibles (sens positif des rotations φ : de la position plane vers le radical nitro) : les isomères (I) ($\mu = 3,2$ D); (II*) ($\mu = 1,8$ D); (III'*) ($\varphi_1 = 0^o$, $\varphi_2 = +120^o$; $\mu = 3,2$ D) et (III''*) ($\varphi_1 = 0^o$, $\varphi_2 = -120^o$; $\mu = 1,8$ D). La configuration privilégiée serait dans ce cas la configuration (I). L'isomère (III'*) est sans doute à écarter en raison du rapprochement exagéré d'une des liaisons C—Cl avec la liaison C—NO_2 (Cl... N = 2,48 Å). Mais la présence d'une petite quantité d'isomère (III''*) ne serait pas exclue.

La configuration privilégiée du tétrakis-(chlorométhyl)-méthane $C(CH_2Cl)_4$ est la configuration apolaire, possédant ses deux chaînes $ClCH_2$—C—CH_2Cl planes *cis*. Le petit moment observé de ce composé [μ (benzène) = 0,63 ± 0,04 D (1)] pourrait s'expliquer par la présence d'une petite quantité d'isomères polaires (1), ou bien par une polarisation atomique anormalement grande (de type vibration) (15).

(Tous les isomères marqués d'un astérisque peuvent exister sous deux formes antipodes optiques.)

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) H. Lumbroso et Mme D. Lauransan, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 513.
(2) H. Lumbroso, Conférence tenue à l'Université de Parme (Italie) le 10 février 1962.
(3) H. B. Thompson et Miss C. C. Sweeney, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 221.
(4) P. Gross, *Physikal. Z.*, 32, 1931, p. 587.
(5) H. B. Thompson et St. L. Hanson, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 1005.
(6) J. K. Brown et N. Sheppard, *Proc. Roy. Soc.*, A, 231, 1955, p. 555.
(7) J. Goubeau et H. Pajenkamp, *Acta Physica Austriaca*, 3, 1949-1950, p. 283.
(8) M. Hayashi, *Nippon Kagaku Zasshi*, 78, 1957, p. 222.
(9) Y. Morino et K. Kuchitsu, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 175.
(10) C. P. Smyth et K. B. McAlpine, *J. Amer Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 979.
(11) H. J. G. Hayman et I. Eliezer, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 890.
(12) G. J. Szasz, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 2449; M. M. Kreevoy et E. A. Mason, *J. Amer Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4851.
(13) E. N. Gur'Yanova, *Zhur. Fiz. Khim.*, 24, 1950, p. 479.
(14) H. B. Thompson et C. W. Lawson, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1788.
(15) Mrs C. G. Le Fèvre, R. J. W. Le Fèvre et M. R. Smith, *J. Chem. Soc.* 1958, p. 16.

(*Laboratoire de Chimie Générale, Sorbonne, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la cinétique de l'oxydation du magnésium dans l'argon humide aux températures élevées.* Note de MM. **Raymond Darras**, **Jean Païdassi** et **Francis Leroy**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une Communication précédente, nous avons étudié la cinétique de la réaction du magnésium avec l'oxygène humide ([1]). Il nous a paru intéressant de la comparer à celle de sa réaction avec l'argon humide, d'autant plus qu'à notre connaissance, cette dernière n'a fait l'objet jusqu'à présent d'aucune recherche systématique. Cependant la réactivité du magnésium dans la vapeur d'eau est connue depuis longtemps ([2]).

La technique opératoire utilisée dans nos expériences a déjà été décrite ([1]). L'argon, renfermant comme impuretés principales en volumes par million : $N_2 < 80$; $O_2 < 10$; $H_2 < 10$; $H_2O < 10$, était décarbonaté par passage sur de la chaux sodée, purifié au moyen d'une colonne de cuivre réduit chauffé à 400°C, humidifié par barbotage dans de l'eau permutée maintenue à 25°C, et circulait avec un débit de 300 cm³/mn.

Les diagrammes des figures 1, 2 et 3 récapitulent les résultats obtenus. Tout comme dans le cas de l'oxygène humide ([1]), la pellicule n'est pas protectrice et les courbes isothermes d'augmentation de poids en fonction de la durée d'oxydation sont linéaires. A 475°C cependant, elles sont constituées de deux tronçons de droite, la pente du second étant beaucoup plus faible, et la durée d'oxydation correspondant au point de transition variant, suivant les essais, entre 1 et 30 h. Sur la figure 1, trois de ces courbes très particulières (I, II et III) ont été représentées.

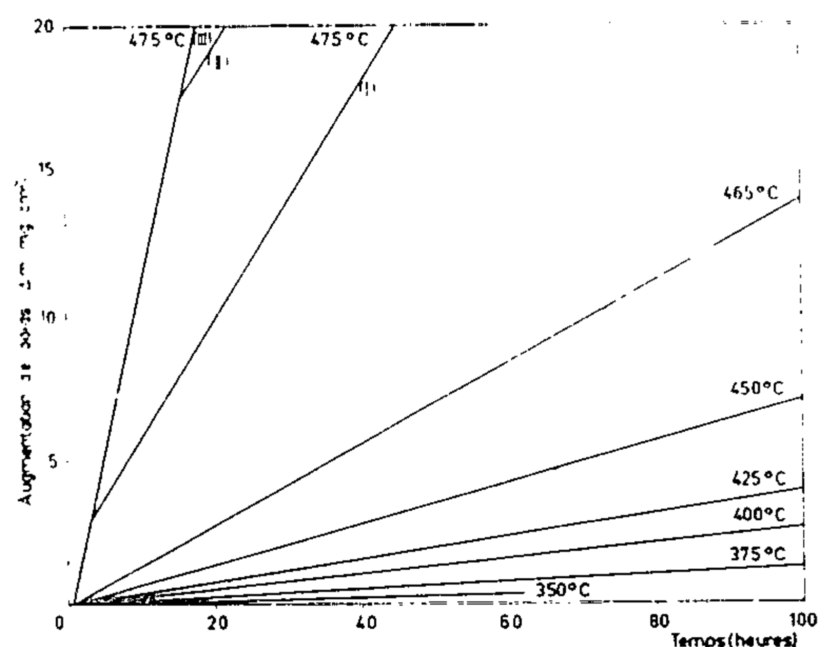


Fig. 1.

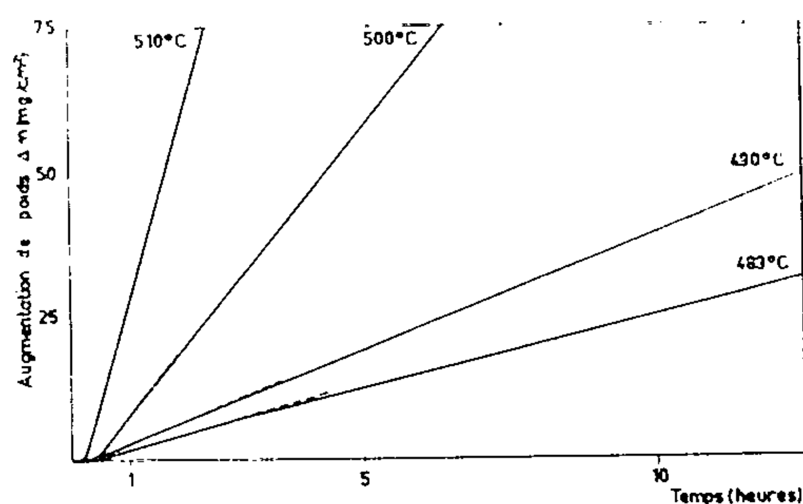


Fig. 2.

De même que lors de l'oxydation du magnésium en présence d'oxygène humide ([1]), les pellicules formées sont très poreuses et constituées exclusivement d'oxyde de magnésium cubique, à paramètre cristallin normal. Dans l'intervalle 350-450°C, on observe un film très mince, adhérent au

métal sous-jacent et de couleur gris vert, alors que la pellicule poreuse qui le surmonte est d'un blanc très franc.

D'après la figure 3 qui indique, dans la représentation d'Arrhénius, la variation de la constante linéaire d'oxydation, on constate que le processus d'oxydation peut être caractérisé, dans les intervalles 350-450°C et 475-510°C, par deux énergie d'activation trouvées respectivement égales à 22 000 et 115 500 cal/mole; par contre, entre 450 et 475°C, la vitesse d'oxydation subit un accroissement brusque et considérable.

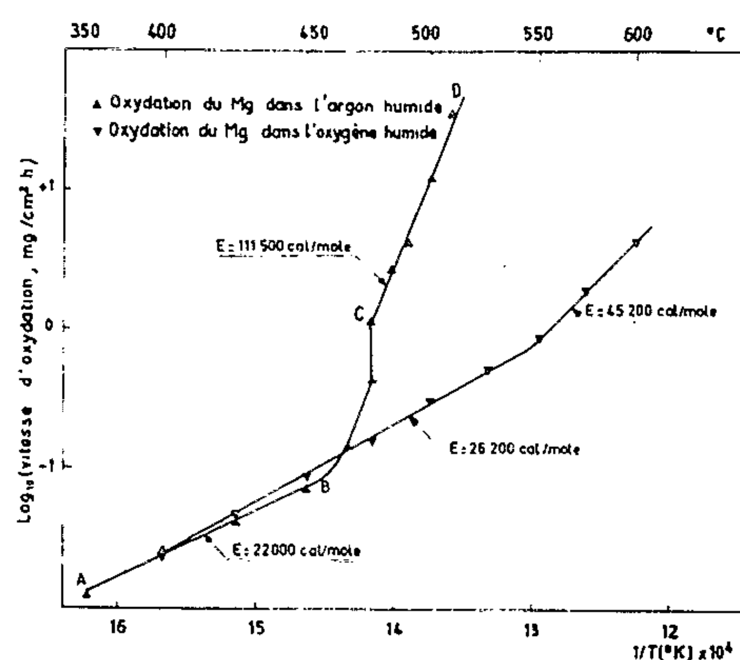


Fig. 3.

Dans l'intervalle 350-450°C, la vitesse d'oxydation est sensiblement égale à celle que nous avons trouvée pour la réaction du magnésium avec l'oxygène humide ([1]) (*fig.* 3). Ce fait nous conduit à admettre que, dans l'argon humide, le processus de croissance de la pellicule est identique à celui qui a lieu en présence d'oxygène humide, c'est-à-dire que la vitesse d'oxydation est limitée par la diffusion prédominante des ions métalliques à travers le film gris vert protecteur dont il vient d'être question ([1]), ([3]). Par contre, dans l'intervalle 475-510°C, où l'énergie d'activation est très élevée, le processus d'oxydation doit être nettement différent.

Comme l'augmentation de l'énergie d'activation est associée à une modification de la couleur de la couche poreuse, qui passe du blanc au chamois, que d'autre part le film protecteur commence à rétrograder à partir de 465°C pour ne plus être microscopiquement décelable à 510°C, qu'enfin l'oxydation ne s'accompagne pas d'une surchauffe appréciable des échantillons, il semble justifié d'admettre que l'accroissement de la pente du tronçon CD par rapport à celle de la branche AB (*fig.* 3) est liée à la disparition progressive du film cohérent.

A une température donnée, l'épaisseur de celui-ci correspond, d'après (3), à un état stationnaire où les vitesses de croissance et de fissuration sont égales. Au-dessus de 465°C, la tension de vapeur du magnésium deviendrait suffisante pour accroître de façon appréciable les contraintes mécaniques existant dans le film protecteur, augmentant ainsi sa vitesse de fissuration,

donc diminuant son épaisseur par rapport à celle qui aurait pu être observée en l'absence de vaporisation perturbatrice.

En outre, à l'augmentation de la vitesse d'oxydation qui en serait la conséquence, s'ajouterait un terme dû à la vaporisation directe et rapide du magnésium, rendue maintenant possible par le prolongement de certaines fissures jusqu'au support métallique. Ce magnésium vaporisé ne réagirait d'ailleurs avec l'argon humide qu'à une certaine distance de celui-ci, au sein de la couche poreuse de magnésie.

Précisément, l'hypothèse d'une vaporisation accrue du magnésium au-dessus de 465°C est étayée par le fait que, dans ces conditions seulement, on observe au microscope électronique de petits cristaux idiomorphes de magnésie dans les couches poreuses.

Au fur et à mesure que la température s'élève, donc que la tension de vapeur du magnésium croît, ces deux phénomènes perturbateurs de fissuration et de vaporisation deviendraient de plus en plus importants, jusqu'à se montrer prépondérants. De sorte qu'à 510°C, où la surface du métal sous la pellicule poreuse est très brillante, nous pensons que la réaction s'effectue presque exclusivement en phase vapeur au sein de l'oxyde poreux et que sa vitesse est limitée par celle de la sublimation du magnésium.

Finalement, si le mécanisme proposé pour l'intervalle 465-510°C correspond à la réalité, il faut admettre que l'énergie d'activation de 111 500 cal/mole que nous avons obtenue, bien supérieure à l'enthalpie de vaporisation du magnésium, soit 35 000 cal/mole ([4]), ([5]), correspond à l'effet résultant de plusieurs phénomènes complexes, chacun d'eux se prêtant difficilement à une étude quantitative.

(*) Séance du 26 mars 1962.

([1]) R. Darras, J. Païdassiat et F. Leroy, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 869.
([2]) L. Hackspill, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1939, p. 458.
([3]) S. J. Gregg et W. B. Jepson, *J. Inst. of Metals*, 87, 1958-1959, p. 187.
([4]) F. F. Coleman et A. Egerton, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, Londres, 234 A, 1934-1935, p. 177.
([5]) L. V. Gourvith et G. A. Khatchkourouzov et coll., *Propriétés thermodynamiques des éléments et composés, Akad. Nauk S. S. S. R.*, Moscou, 1961. Cité par V. A. Medvedev, *Zhur. Fiz. Khim. S. S. S. R.*, 35, 1961, p. 1481.

(*Centre d'Études nucléaires de Saclay,*
Département de Métallurgie,
Service de Chimie des Solides,
Section d'Étude de la Corrosion par gaz et métaux liquides.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le rôle perturbateur de l'électroosmose en électrophorèse.* Note (*) de M. **Jacques Gilbert** et Mlle **Renée Goutille**, présentée par M. Georges Champetier.

Il ne semble pas que le rôle perturbateur de l'électroosmose ait été suffisamment pris en considération dans la mesure des mobilités par observation d'une frontière mobile. C'est le but de la présente étude.

L'appareillage comprend un générateur à intensité stabilisée (0-10 mA sous 0-5 000 V) et un tube en U muni de sondes latérales en platine. La différence de potentiel ΔV_{ij} entre deux sondes i et j est enregistrée par un voltmètre électronique à haute impédance ($\sim 10^{12}\,\Omega$).

Imaginons le tube plein d'une solution diluée d'un monoacide fort AH. Le passage du courant provoque la formation d'une surface frontière séparant la colonne d'acide à la concentration initiale η d'une couche d'eau cathodique ([1]). Cette frontière constitue « l'arrière garde » des anions et se déplace vers l'anode à la même vitesse qu'eux, soit $\vec{v} = u\vec{E}$, en désignant par $\vec{E}$ le champ électrique dans la colonne acide. La couche d'eau étant beaucoup moins conductrice, le champ qui y règne est très supérieur à $\vec{E}$, ce qui assure automatiquement la stabilité de la frontière : si un anion se trouve fortuitement retardé, sa vitesse augmente considérablement et il rattrape immédiatement la frontière.

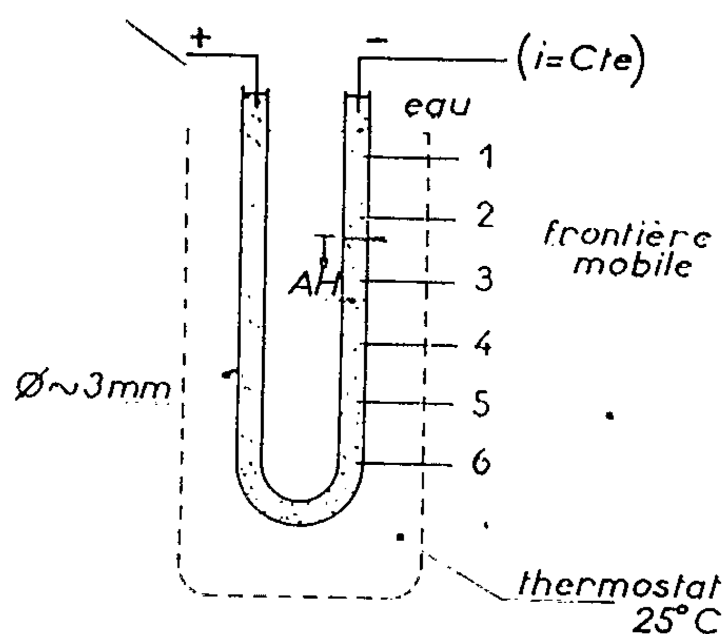


Fig. 1.

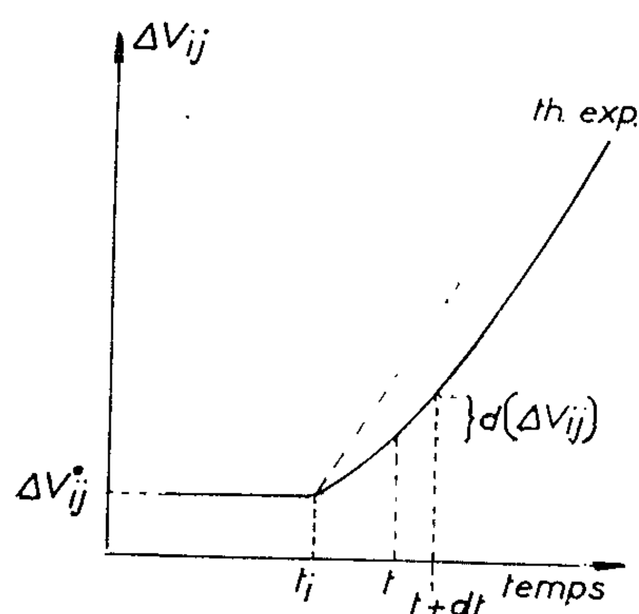


Fig. 2.

Constante tant que la frontière n'a pas atteint la première sonde, c'est-à-dire jusqu'à l'instant t_i, la différence de potentiel ΔV_{ij} croît ensuite fortement, car l'acide séparant les sondes (i) et (j) se trouve progressivement remplacé par de l'eau. Si la frontière était un plan sans épaisseur, la courbe $\Delta V_{ij}(t)$ serait formée de deux segments de droite; en fait, de

nombreuses expériences parfaitement reproductibles montrent que la pente de la courbe augmente peu à peu au-delà du point anguleux t_i.

Cette incurvation pourrait s'expliquer par la diffusion qui transforme la surface frontière en une zone de transition d'épaisseur finie d'autant plus grande que le champ est plus faible; or l'incurvation de $\Delta V_{ij}(t)$ ne dépend pas de $\vec{E}$; nous devons donc chercher une autre explication en faisant appel aux phénomènes d'électroosmose.

L'existence d'un potentiel ζ non nul entre verre et liquide provoque un déplacement vers la cathode du liquide se trouvant à la périphérie du tube, avec naturellement un reflux hydrodynamique en sens inverse dans l'axe du tube. La vitesse résultante des ions A^- est donc plus grande dans la zone axiale qu'à la périphérie du tube et la surface frontière n'est plus plane. Considérons une tranche de liquide d'épaisseur dx à la distance x en arrière du front de la surface frontière; appelons $\lambda'(x)$ et $\eta'(x)$ la conductivité et la concentration moyennes de cette tranche et montrons que ces fonctions de $x = UE(t - t_i)$ se déduisent de la courbe $\Delta V_{ij}(t)$, U désignant la mobilité de la frontière.

En effet, entre les instants t et $t + dt$, une couche d'acide d'épaisseur $dx = UE\,dt$ et de conductivité λ se trouve remplacée entre les sondes (i) et (j) par une tranche de même épaisseur mais de conductivité plus faible $\lambda'(x)$.

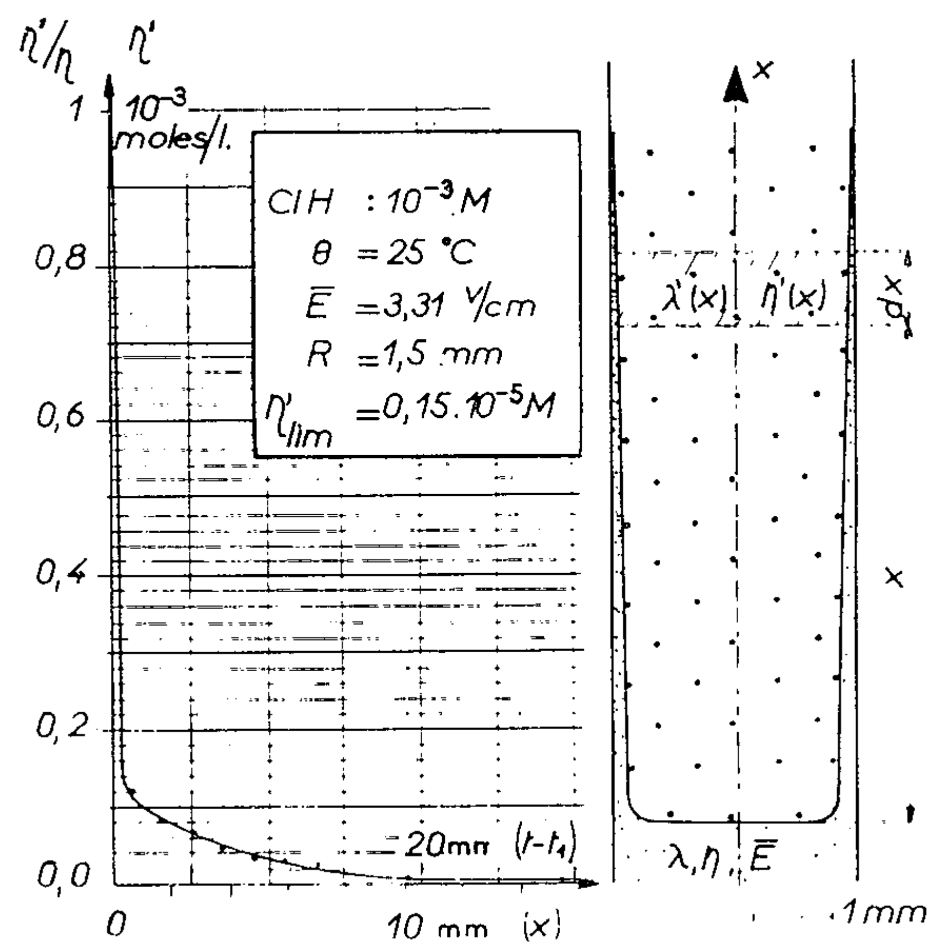


Fig. 3.

$$d(\Delta V_{ij}) = \frac{l}{S}\left(\frac{1}{\lambda'} - \frac{1}{\lambda}\right) UE\,dt$$

ou

$$\boxed{\frac{\lambda}{\lambda'(x)} = 1 + \frac{1}{UE^2}\frac{d(\Delta V_{ij})}{dt}} \quad \text{avec de plus} \quad \boxed{\frac{\eta'(x)}{\eta} = \frac{\lambda'(x) - \lambda_0}{\lambda - \lambda_0}},$$

en désignant par λ_0 la conductivité propre de l'eau distillée. A chaque point du diagramme expérimental $\Delta V_{ij}(t)$ correspondent des valeurs bien définies de x, λ' et η'. Les fonctions $\lambda'(x)$ et $\eta'(x)$ sont ainsi connues. L'épaisseur de la gaine périphérique d'acide vaut donc

$$\boxed{\varepsilon(x) \neq \frac{R}{2\eta}\eta'(x),}$$

L'expérience montre l'importance du rôle de l'électroosmose : $\varepsilon(x)$ ne devient généralement négligeable que pour des distances de l'ordre du centimètre. Des études en cours préciseront l'influence des divers facteurs. Mais l'essentiel sera de voir si la frontière a même mobilité que les ions étudiés.

(*) Séance du 2 avril 1962.

([1]) JOLIBOIS, FER et LATEULADE, *Comptes rendus*, 213, 1941, p. 993; J. CLERIN, *Thèse*, Paris, 1945; J. GILBERT, *J. Chim. Phys.* 49, 1952 et *Thèse*, Paris, 1956.

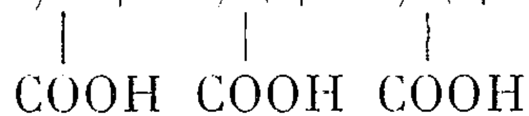
(*Laboratoire de Chimie,*
École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse conformationnelle simplifiée des acides polyacryliques tactiques et de leurs sels.* Note (*) de M. **Serge Combet**, présentée par M. Georges Champetier.

L'influence du champ électrostatique sur la configuration locale des chaînes tactiques d'acide polyacrylique est analysée par une méthode simplifiée. Elle doit conduire à des réactions topochimiques d'un type particulier.

Les théories modernes des polyélectrolytes [1], [2] envisagent les phénomènes au niveau même des atomes ou groupements d'atomes chargés. Les propriétés électrochimiques dépendent des interactions électrostatiques de ces charges et, par conséquent, de la configuration de la chaîne. Lorsque les charges peuvent être très rapprochées comme dans l'acide polyacrylique, il faut tenir compte de l'interdépendance de la configuration locale de la chaîne et des énergies d'interaction électrique. Le calcul rigoureux peut se faire par les méthodes de la thermodynamique statistique [3] d'applications assez longues et compliquées. Des déductions intéressantes peuvent néanmoins être obtenues à partir d'un calcul électrostatique approché très simple. Nous utilisons les notations en usage et quelques résultats antérieurs [3], [4], [5]. La configuration des substituants d'une liaison carbone-carbone est supposée limitée à trois positions (T, S et S′) par empêchement à la libre rotation.

Une chaîne isotactique peut être représentée par une répétition régulière de paires de liaisons selon (+ —) (+ —) (+ —) (+ —) et il faut



donc étudier les diverses conformations possibles d'une paire (+ —). A chacune d'elles correspond une valeur de la distance r des COOH ou des COO^- et une valeur de l'extension locale ou distance entre deux carbones séparés par les trois carbones constituant la paire (+ —) étudiée. L'extension locale peut être grossièrement évaluée à l'aide de modèles atomiques. Après élimination des configurations improbables et de l'une sur deux des configurations antipodes, les types de possibilité sont :

		Extension relative.
TT................	$r_1 = 2{,}51$ Å	1,4
TS′................	$r_2 = 4{,}31$	1,2
TS................	$r_3 = 5{,}23$	1,2
SS............. ...	$r_3 = 5{,}23$	1

Les configurations isotactiques favorisées étant TS ou TS′, par ionisation totale la molécule passera donc de TS′ à TS, sans modification d'extension. Si nous considérons maintenant une portion plus étendue de la molécule, les interactions ne se limitent pas aux voisins immédiats.

On peut admettre que l'effet d'écran de l'atmosphère ionique est valablement exprimé en fonction du paramètre $\mathcal{K}$ de Debye-Hückel et, en négligeant les interactions avec les dipôles, que l'énergie d'interaction du groupe COO^- considéré avec un groupe COO^- de rang j est :

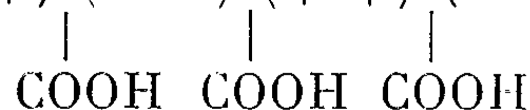
$$E_j = \frac{\varepsilon^2}{D} \frac{e^{-\mathcal{K} r_j}}{r_j}.$$

Les groupes COOH ou COO^- étant disposés en hélice sur les arêtes d'un prisme droit à base équilatère avec un pas de 6,5 Å, on peut calculer les valeurs de E_j dans chaque configuration caractéristique pour une force ionique de 0,5 :

	Configuration	
j.	« non ionisée » $\left(\frac{E_j D}{\varepsilon^2} . 10^{-6}\right)$.	« ionisée » $\left(\frac{E_j D}{\varepsilon^2} . 10^{-6}\right)$.
1	8,51 C. G. S.	5,64
2	4,63 »	3,35
3	3,35 »	3,35
4	1,18 »	1,0
5	0,59 »	0,52

Ces contributions énergétiques forment une série assez rapidement convergente et il suffit de tenir compte de trois voisins de chaque côté du groupe étudié pour justifier plus de 90 % de l'énergie électrostatique mutuelle de celui-ci.

Une chaîne syndiotactique se représente de même par la succession (+ +) (— —) (+ +) (— —) et l'étude peut porter sur une



paire (+ +) par exemple et être étendue à une paire (— —) en substituant les conformations S et S'. Un raisonnement analogue au précédent montre que les groupes carboxyles sont placés dans un même plan avec deux types de disposition différents selon qu'il s'agit de la configuration « non ionisée » (TT.TT en majorité) ou « ionisée » (TS.TS'.TS), avec contraction de la molécule au passage de la première à la seconde. Ici encore, il suffit de considérer l'état de trois voisins de chaque côté du groupe central pour fixer l'énergie électrostatique de ce dernier comme il ressort des valeurs suivantes calculées pour une force ionique de 0,5 :

	Configuration	
j.	« non ionisée » $\left(\frac{E_j D}{\varepsilon^2} . 10^{-6}\right)$.	« ionisée » $\left(\frac{E_j D}{\varepsilon^2} . 10^{-6}\right)$.
1	8,51 C. G. S.	5,64
2	5,26 »	7,08
3	1,49 »	1,61
4	0,74 »	1,18
5	0,28 »	0,40

L'ionisation de l'un des six COOH voisins d'un groupe carboxylate de la chaîne polyacrylique produit donc une augmentation d'énergie électrostatique qui peut être minimisée par changement de configuration. Les calculs montrent que ce dernier amène une diminution de 30 % de l'énergie électrostatique pour l'acide isotactique et seulement de 6 % avec contraction moléculaire locale, c'est-à-dire une stabilisation bien plus faible, pour l'acide syndiotactique. L'ionisation d'un groupe situé hors de cette zone sensibilisée ne doit pas provoquer de changement de configuration. Dans le cas d'un milieu de force ionique plus faible, par exemple 0,05, nous avons calculé que cette zone doit s'étendre sur cinq groupements de part et d'autre du groupe considéré.

Cette différenciation des sites réactionnels est importante car l'attaque d'un acide polyacrylique tactique par des ions OH^- doit mener à une réaction topochimique particulière. Nous montrerons une application de ces remarques aux propriétés électrochimiques de l'acide polyacrylique.

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) R. A. MARCUS, *J. Phys. Chem.*, 58, 1954, p. 621.
(2) S. LIFSON, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 727.
(3) S. LIFSON, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 80 et 89.
(4) P. J. FLORY, *J. Polym. Sc.*, 49, 1961, p. 105.
(5) M. L. HUGGINS, G. NATTA, V. DESREUX et H. MARX, *J. Polym. Sc.*, 56, 1962, p. 153.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, 8, rue de l'École-Normale, Montpellier.*)

COUCHES MINCES. — *Étude expérimentale des propriétés optiques des couches minces d'or dans le proche infrarouge.* Note (*) de M. **Jacques Richard**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On a déterminé les facteurs de réflexion et de transmission de couches minces d'or dans le proche infrarouge et l'on en a déduit les variations du produit $2\nu\chi d$ en fonction de la longueur d'onde de la radiation utilisée pour les mesures.

On sait depuis longtemps que les métaux sous forme de couches minces présentent des propriétés optiques particulières. On a constaté, pour l'or, l'existence d'une bande d'absorption dans la partie rouge du spectre visible. La position du maximum d'absorption dépend de l'épaisseur de la couche, et ce maximum se déplace vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'épaisseur augmente.

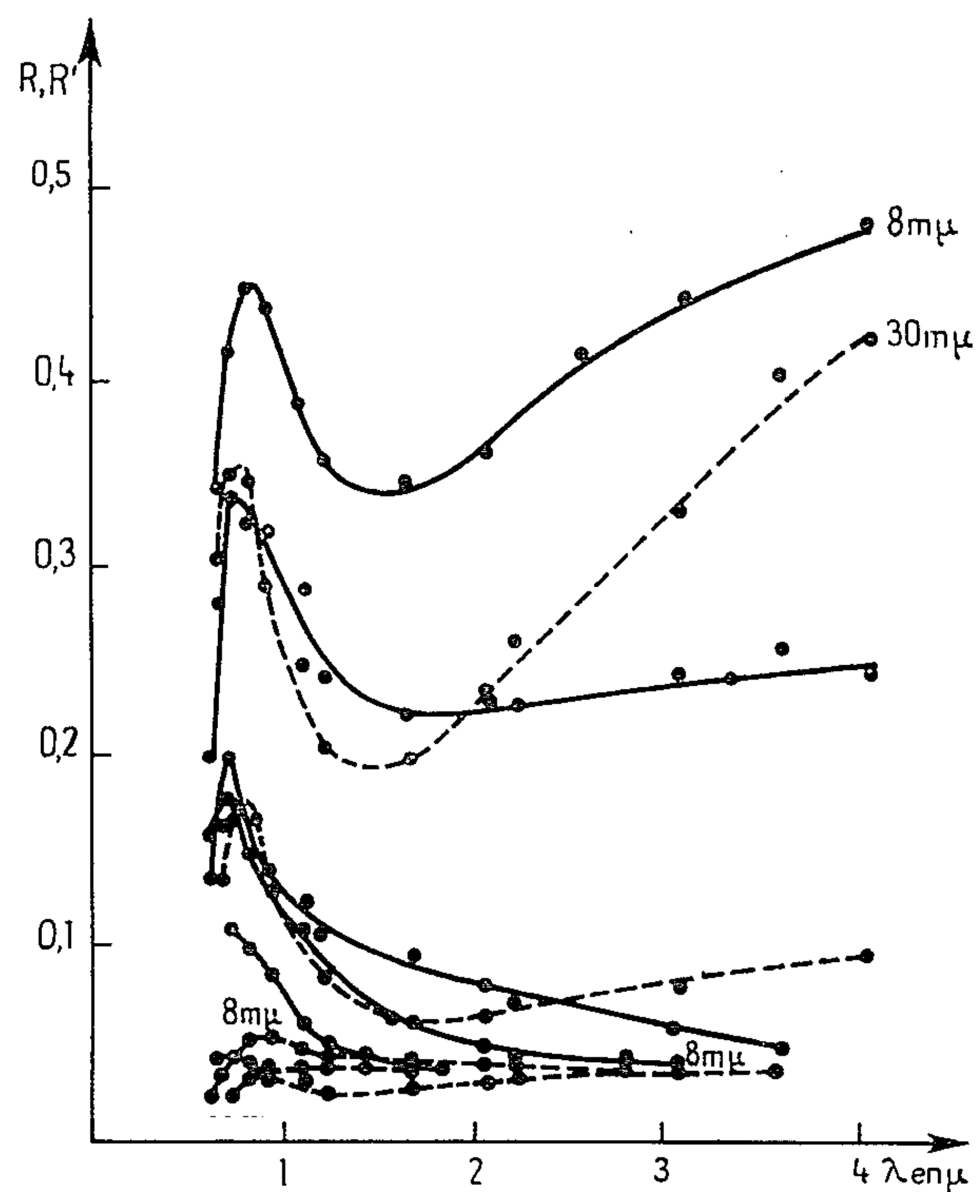


Fig. 1. — Variations du facteur de réflexion R (en traits pleins) côté air et du facteur de réflexion côté support R′ en fonction de la longueur d'onde (en traits discontinus).

Jusqu'à présent cette étude n'avait été faite que dans le visible, il était donc intéressant de voir ce qui se passe dans l'infrarouge; c'est ce que je me suis proposé de faire.

Les couches minces d'or sont obtenues par évaporation-condensation, sur un support en fluorine, dans une enceinte où règne un vide de 10^{-5} Torr.

Elles sont étudiées au moyen d'un montage optique comprenant comme source lumineuse un filament Nernst dont on forme l'image, grâce à un système catoptrique, d'abord sur la couche mince, puis sur la fente d'entrée d'un monochromateur simple à prisme de fluorure de calcium. Le récepteur est une thermopile Kipp placée après le monochromateur et l'appareil de mesure un galvanomètre à faible résistance interne. Les couches minces sont étudiées dans le vide même où elles ont été obtenues. L'étude n'a porté, à l'heure actuelle, que dans le domaine de longueur d'onde compris entre 0,7 et 4 μ.

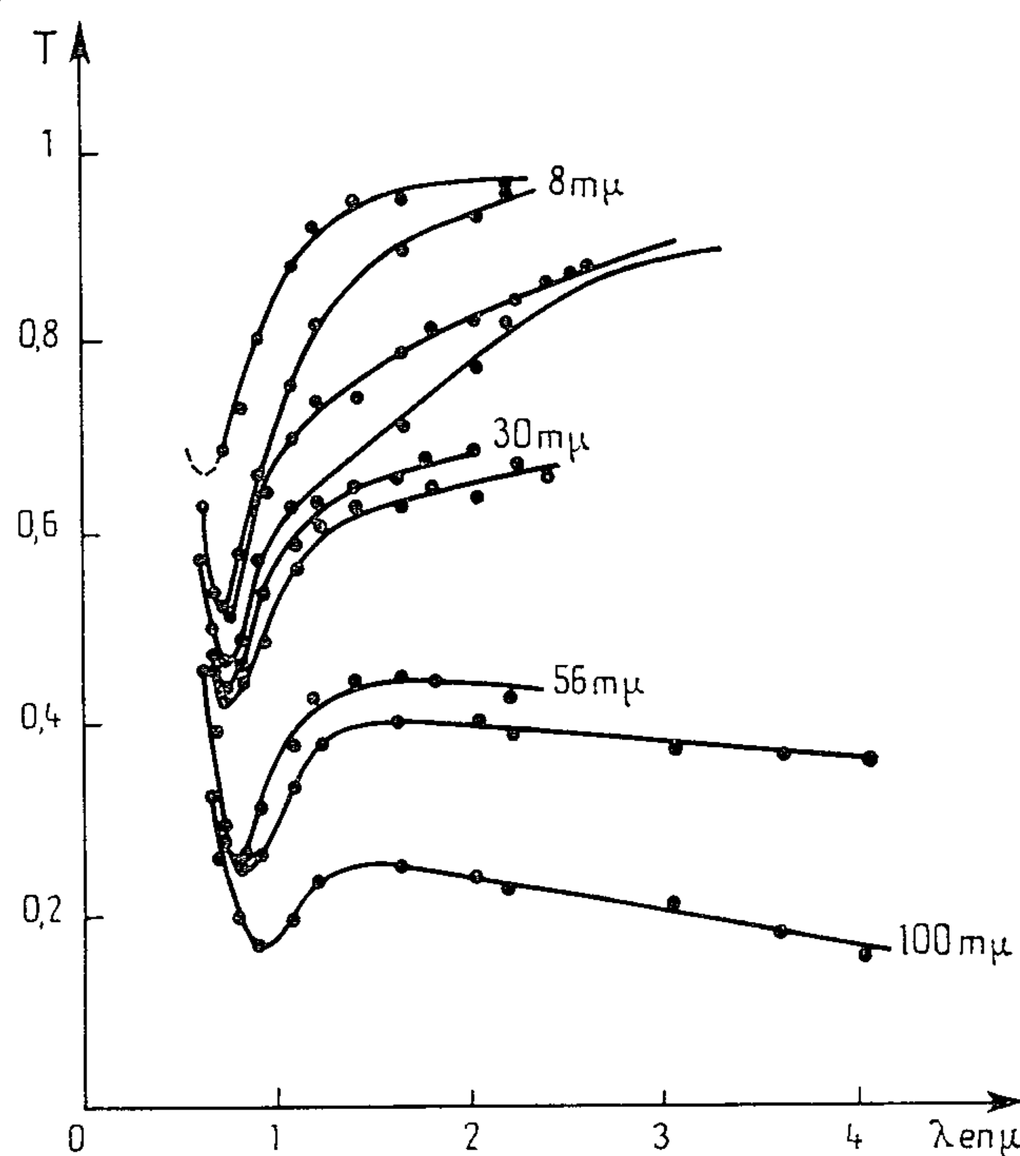


Fig. 2. — Variation du facteur de transmission T en fonction de la longueur d'onde.

Les figures 1 et 2 donnent les facteurs de réflexion côté air et côté support et les facteurs de transmission, de différentes couches d'or, en fonction de la longueur d'onde. Les courbes de réflexion côté air sont en traits pleins. Toutes les couches ont satisfait à la relation de Wolter :

$$n_2(1 - R - T) = 1 - R' - T,$$

où R est le facteur de réflexion côté air; R' est le facteur de réflexion côté support; T est le facteur de transmission; n_2 est l'indice du support.

Dans ce cas il n'est pas possible de déterminer l'épaisseur d et les indices de réfraction ν et d'extinction χ à partir de R, R' et T seulement puisqu'il existe une relation entre ces trois grandeurs. En revanche, on peut tracer (*fig.* 3), en fonction de la longueur d'onde, pour différentes couches, les courbes donnant $2\nu\chi d$ qui représente la partie imaginaire du déplacement électrique produit par l'existence de la couche (ν est l'indice de

réfraction du métal, χ son indice d'extinction et d l'épaisseur de la couche). En effet, $2\nu\chi d$ est donné par la relation

$$2\nu\chi d = \frac{\lambda n_2}{2\pi(n_2-1)} \frac{R-R'}{T}.$$

On remarque que ces courbes présentent bien un maximum dans le visible, celui-ci se déplace vers les grandes longueurs d'onde au fur et à

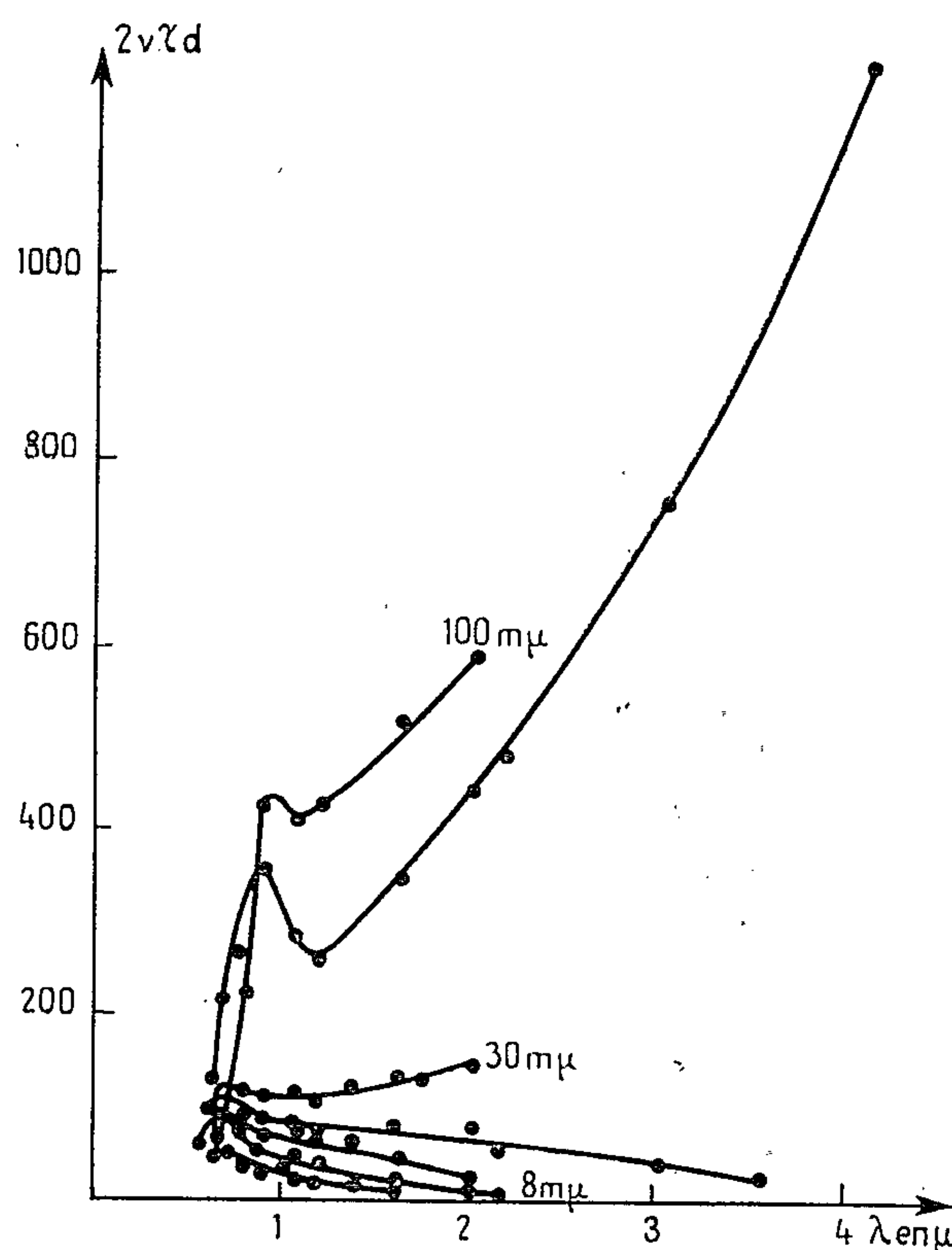


Fig. 3. — Variation du produit $2\nu\chi d$ en fonction de la longueur d'onde.

mesure que l'épaisseur des couches augmente. On peut constater que, même pour des couches d'épaisseur massique supérieures à 50 mμ, ce maximum existe. Les courbes présentent une pente assez grande du côté des courtes longueurs d'onde et, pour les plus minces, décroissent lentement du côté des grandes longueurs d'onde. Pour des longueurs d'onde grandes par rapport à leur épaisseur tout se passe comme si les couches n'existaient pas. Pour des couches d'épaisseur massique supérieure à 60 mμ on peut constater que $2\nu\chi d$ recommence à augmenter lorsque la longueur d'onde croît.

(*) Séance du 2 avril 1962.

(*Laboratoire de Physique générale, Faculté des Sciences, Marseille.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur l'existence d'une adsorption chimique persistant durant la sulfuration du cuivre par la vapeur de soufre.* Note (*) de MM. **Laurent Plessy, Bernard Le Boucher** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réduction électrochimique de films de sulfure de cuivre obtenu à la surface de ce métal à 100°C en présence de vapeur de soufre radioactif sous la pression de 45.10^{-6} mm Hg permet de montrer qu'il demeure à la surface du métal des atomes de soufre adsorbés chimiquement. Ceux-ci coexistent avec le sulfure, au moins durant les premiers temps de la sulfuration.

L'étude des premiers stades d'oxydation des métaux fait l'objet de nombreuses recherches, soit qu'on se place dans des conditions de réversibilité thermodynamique : oxydation des alliages Fe-Cr dans des mélanges H_2O-H_2 (1), sulfuration du cuivre dans des atmosphères H_2S-H_2 (2), soit qu'on se place au contraire dans des conditions d'irréversibilité totale : fixation du soufre à la surface du fer au voisinage de la température ambiante (3). On a, dans ce dernier cas, montré que le soufre pouvait se fixer sous forme, soit d'absorption physique ou chimique, soit de sulfure.

Nous avons pensé que la méthode de réduction électrométrique (4), (5) de films de sulfure pourrait aider à établir le bilan des quantités de soufre fixées sous chaque forme. L'appareil utilisé pour nos expériences permet de ne réduire qu'une région bien délimitée du film (1 cm²) sans effet de bord.

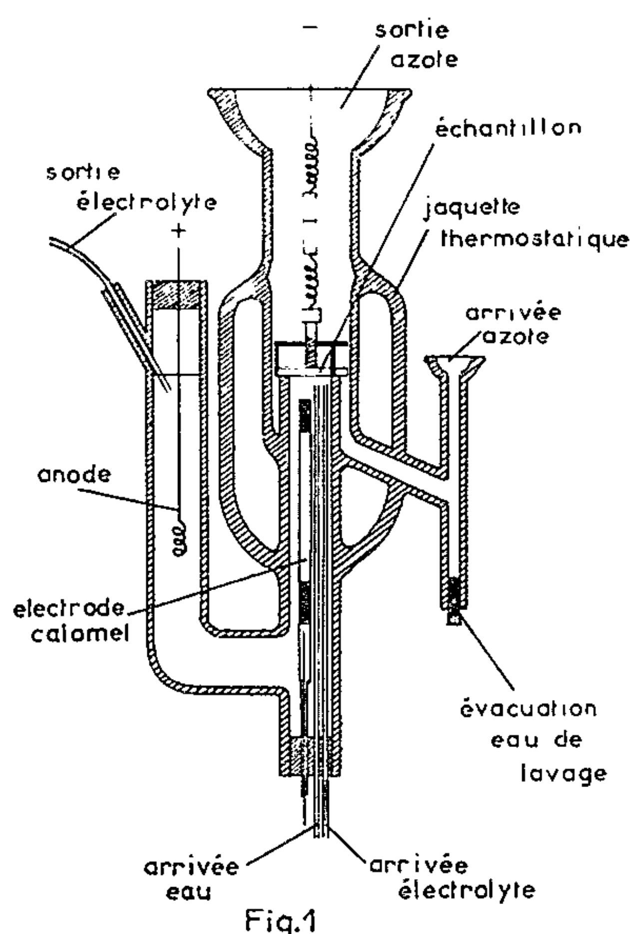
Il s'agit essentiellement (*fig.* 1) d'un tube en U dont la branche cathodique porte une jaquette thermostatique et se termine par un bord supérieur finement rodé. Celui-ci reçoit l'échantillon dont la surface plane assure une bonne étanchéité en présence de liquide. Un millivoltmètre enregistreur inscrit l'évolution du potentiel avec le temps.

Des disques de cuivre polis au diamant, puis électrolytiquement, et recuits dans l'hydrogène pur à 800°C, sont sulfurés à l'abri de l'air à 100°C sous une pression de vapeur de soufre de 45.10^{-6} mmHg. On procède ensuite à la réduction en tampon phosphate (ph 7) avec une densité de courant de 10 μA/cm².

En utilisant du soufre radioactif, on trouve que l'épaisseur du sulfure mesurée par réduction est exactement proportionnelle à la différence des activités avant et après réduction (*fig.* 2). Mais, fait important, *on constate qu'après réduction, il demeure une activité résiduelle.* En conservant une quantité d'électricité égale à 5 mC, on répète plusieurs fois l'opération avec la densité de courant de 10 μA/cm². Le potentiel de dégagement de l'hydrogène se fixe à —760 mV par rapport à l'hydrogène. *Quel que soit le nombre de réductions appliquées dans ces conditions à l'échantillon, on atteint toujours rapidement une limite*, aux fluctuations statistiques près

(*fig.* 3). L'existence de cette limite prouve qu'on a réduit tout le sulfure réductible.

Tout en conservant la même quantité d'électricité, on accroît alors la densité de courant, ce qui rend plus négatif le potentiel de dégagement



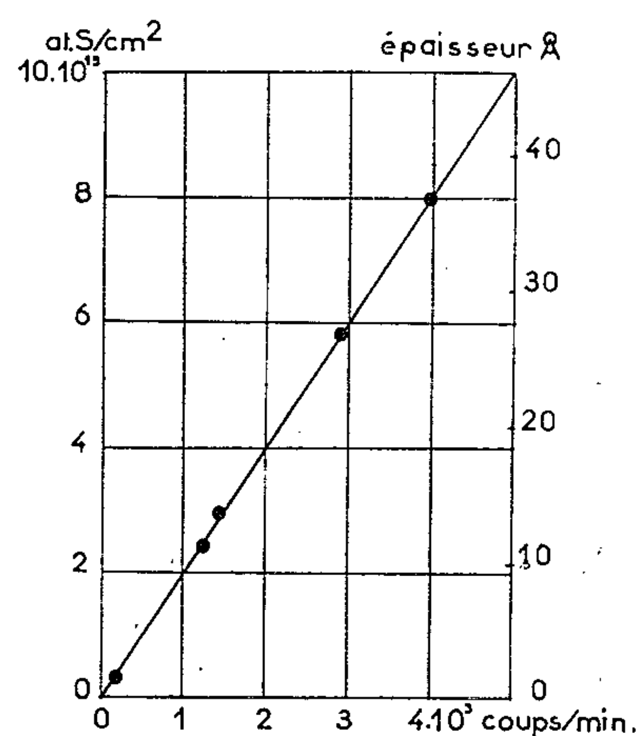
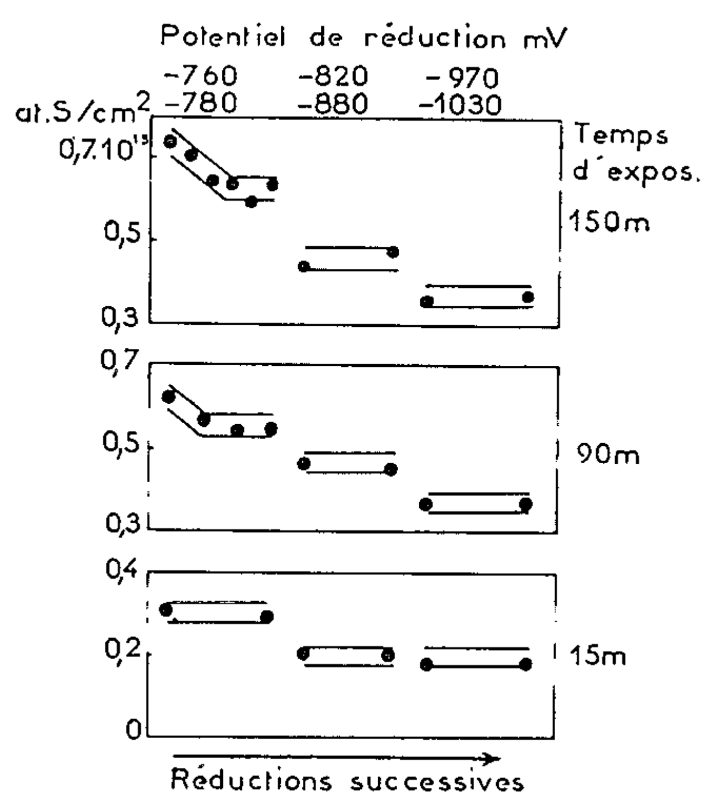


Fig. 1. — Schéma de la cellule de réduction électrolytique.

Fig. 2. — Droite d'étalonnage montrant la proportionnalité entre le nombre d'atomes de soufre fourni par la réduction électrolytique du sulfure et la différence des activités avant et après réduction.



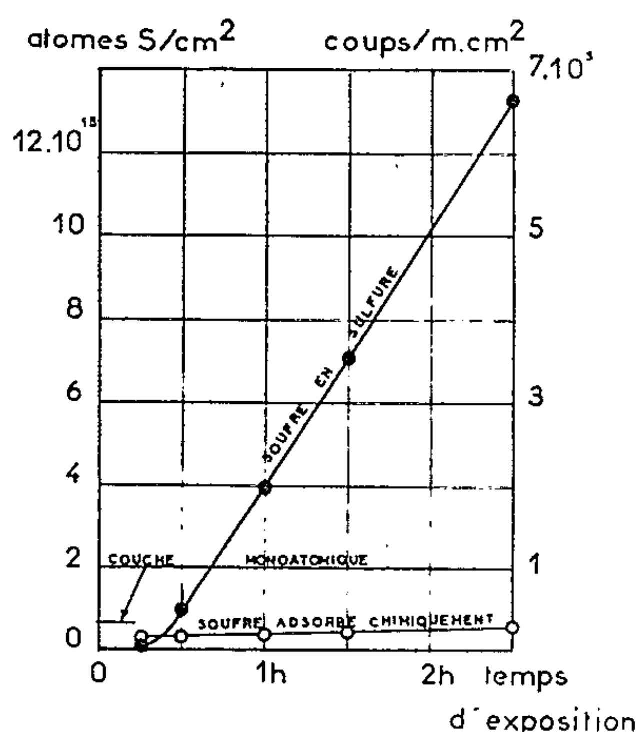


Fig. 3. — Diminution du nombre d'atomes de soufre non réductibles en fonction du potentiel, au cours de réductions successives.

Fig. 4. — Soufre fixé à la surface du cuivre en fonction du temps d'exposition :

● nombre d'atomes fixés sous forme de sulfure;

○ nombre d'atomes adsorbés chimiquement.

de l'hydrogène, et l'on aboutit à une nouvelle limite, inférieure à la précédente. Une nouvelle série de réductions à un potentiel encore plus négatif, conduit à une nouvelle limite, encore plus faible.

Ces expériences montrent à la fois que ce « sulfure » diffère essentiellement du sulfure normal et qu'il s'agit certainement d'atomes de soufre adsorbés chimiquement. En effet :

1° *La réduction de ce composé à des potentiels plus négatifs que le sulfure prouve que sa chaleur de formation est plus élevée.*

2° Cette chaleur de formation n'est pas constante, le potentiel de réduction devenant plus négatif à mesure qu'il reste moins d'atomes recouvrant la surface. Autrement dit, *la chaleur de formation décroît lorsque le taux de recouvrement croît.*

3° *Les quantités restantes sont toujours inférieures à une couche monoatomique complète* ($0,62.10^{15}$ atomes/cm^2, avec un facteur de rugosité égal à l'unité, selon Oudar [2]).

Si l'on compare, maintenant, le nombre d'atomes de soufre engagés sous forme de sulfure au nombre d'atomes adsorbés chimiquement, on constate (*fig.* 4) que ce dernier ne croît que très lentement avec le temps et reste toujours inférieur à une couche monoatomique, tandis qu'au contraire, le premier croît beaucoup plus vite.

Ainsi, ces expériences montrent clairement qu'au moins au début de la sulfuration du cuivre à 100°C en présence de vapeur de soufre sous le pression de 45.10^{-6} mmHg, il coexiste, avec le sulfure, une quantité très sensiblement constante d'atomes de soufre adsorbés chimiquement.

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) J. MOREAU et J. BENARD, *J. Chim. Phys.*, 53, 1956, p. 787.

(2) J. OUDAR, *Métaux, Cor. Ind.*, 35, 1960, p. 397.

(3) B. LE BOUCHER, C. LIBANATI et P. LACOMBE, *IIIe Colloque de Métallurgie*, Saclay.

(4) H. A. MILEY, J. *Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2626; J. B. DYESS et H. A. MILEY, *Trans. A. I. M. E.*, 133, 1939, p. 239.

(5) T. P. HOAR et C. D. STOCKBRIDGE, *Electrochimica Acta*, 3, 1960, p. 94.

(*Laboratoire de Corrosion de l'Institut Français du Pétrole et Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur les propriétés magnétiques du fer de zone fondue. Influence de faibles additions de carbone.* Note (*) de MM. **Francis Dabosi** et **Bernard Dubois**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans cette Note nous donnons les valeurs de la perméabilité magnétique maximale et du champ coercitif d'échantillons épais de fer de zone fondue et de fer électrolytique. Nous montrons ensuite l'influence de faibles additions de carbone au métal de zone fondue sur la structure des figures de Bitter et sur la perméabilité.

L'application convenable des courbes d'aimantation à l'étude de la pureté du fer exige l'emploi d'éprouvettes suffisamment épaisses afin de rendre négligeable l'influence de la taille des domaines (¹). Les échantillons se présentent sous forme de tiges d'un diamètre supérieur à 1 mm ou de couronnes dont l'épaisseur est comprise entre 2,5 et 4 mm. Ces échantillons sont respectivement étudiés à l'aide d'un magnétomètre astatique et d'un fluxmètre de haute sensibilité. Dans tous les cas, les éprouvettes ont été recuites sous vide, deux jours à 850°C et refroidies lentement puis elles sont désaimantées.

Des différences fondamentales interviennent entre les principales nuances de fer étudiées. La perméabilité maximale μ_{max} et le champ coercitif H_c sont respectivement de 25 000 gauss/Oe et 0,6 Oe pour le fer électrolytique. Le fer de zone fondue possède des caractéristiques qui atteignent environ 80 000 gauss/Oe et 0,08 à 0,1 Oe.

Par ailleurs, en comparant les valeurs des caractéristiques magnétiques d'échantillons prélevés en diverses régions de plusieurs barreaux de fer de zone fondue, nous avons constaté que les différences les plus notables sont liées aux variations des teneurs en carbone et en oxygène. Ces variations sont de l'ordre d'une dizaine de 10^{-6}. En revanche, le nickel et le molybdène, qui pénètrent en substitution, agissent très faiblement pour des différences de teneurs voisines de 100.10^{-6}.

Ces observations nous ont suggéré d'effectuer quelques essais synthétiques consistant à étudier l'influence de faibles additions de carbone au métal de zone fondue.

TABLEAU I.

Propriétés magnétiques.	Teneurs en carbone en 10^{-6}. 15.	40.	71.	90.	143.	185.	200.
μ_{max}	18 400	16 000	15 000	13 500	12 000	11 500	10 500
H_c(Oe)	0,350	0,450	0,490	0,530	0,580	0,630	0,680

En raison de la difficulté rencontrée pour obtenir une teneur homogène en carbone, dans des échantillons épais, par cémentation gazeuse, les mesures ont été effectuées au fluxmètre sur des couronnes de 75 μm d'épaisseur. La teneur en carbone est comprise entre 15.10^{-6} (dans le cas du fer de

zone fondue de départ) et 200.100^{-6}. Pour une telle valeur de l'épaisseur, le rôle de la dimension des domaines ne peut être négligé (1) surtout dans le cas de l'échantillon de plus haute pureté, c'est-à-dire du métal de départ (2). Les résultats, groupés sur le tableau I, font donc apparaître des variations de μ_{max} obtenues par défaut. On constate que des additions de quelques dizaines de 10^{-6} suffisent à provoquer une diminution importante de μ_{max}

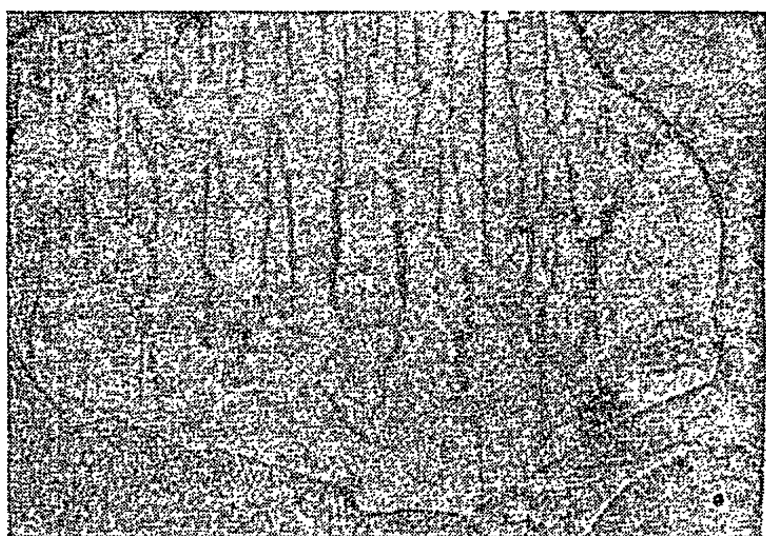
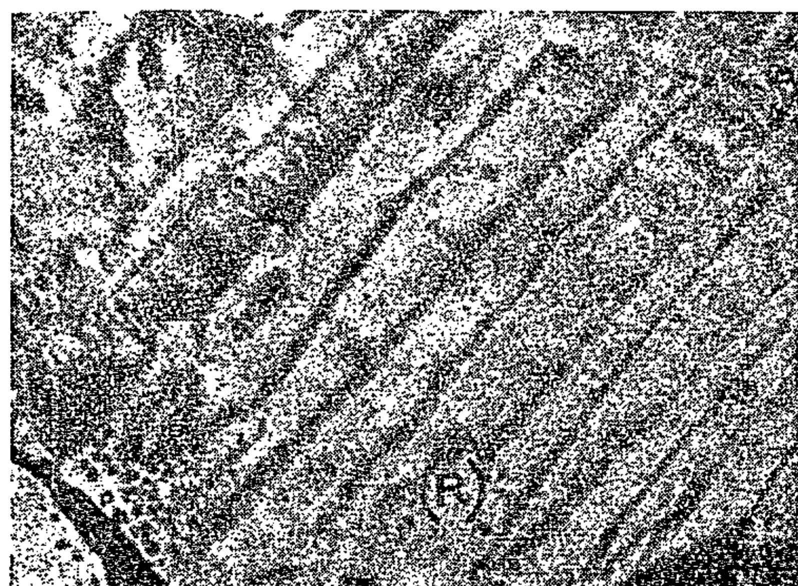
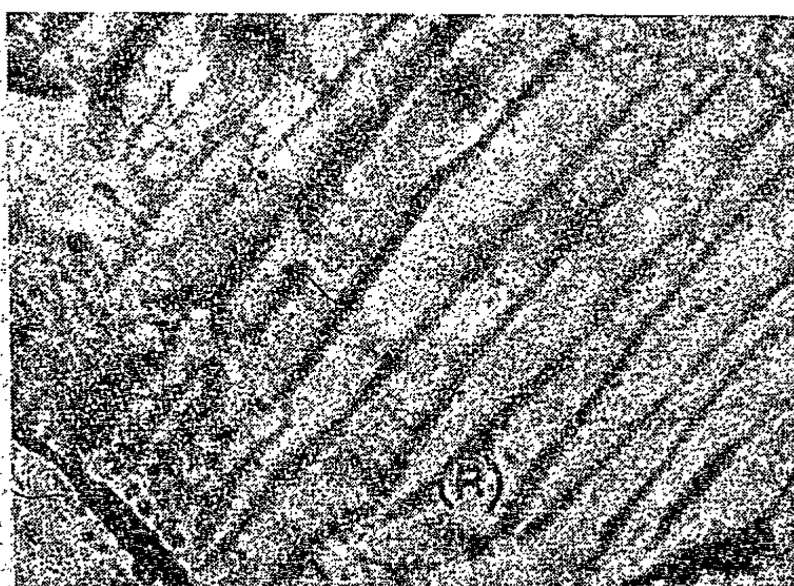




Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Fer de zone fondue contenant 100.10^{-6} de carbone (G × 200).
Fig. 2. — Fer de zone fondue contenant plus de 200.10^{-6} de carbone. Noter la présence de précipités intergranulaires (G × 200).





A B

Fig. 3. — Fer de zone fondue contenant 140.10^{-6} de carbone. Les structures observées sur les micrographies (A) et (B) correspondent à deux états d'aimantation différents. Remarquer les déplacements très faibles et irréguliers dans la région R, en particulier (G × 400).

et la croissance correspondante de H_c. Pour les teneurs en carbone n'excédant pas 100.10^{-6}, les précipités de cémentite très fins, puisqu'ils sont inobservables en microscopie optique (3) aussi bien qu'en microscopie électronique, ont une action maximale sur les propriétés magnétiques liées à la qualité du réseau. Les figures de Bitter, relatives au fer de zone fondue faiblement carburé, deviennent extrêmement confuses, pour des additions

de carbone d'une centaine de 10^{-6}. Les figures 1 et 2 relatives respectivement à deux échantillons carburés à des teneurs inférieure et supérieure à 200.10^{-6} permettent de constater les sinuosités et l'imperfection des parois de domaines. Sous l'action d'un champ magnétique extérieur, les parois se déplacent par sauts irréguliers et faibles (*fig.* 3). Le comportement est alors analogue à celui du fer Armco.

(*) Séance du 26 mars 1962.

[1] F. Dabosi, I. Epelboin et J. Talbot, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 840.

[2] F. Dabosi, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2973.

[3] J. Talbot, *Thèse*, Paris, 1955.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Influence de la concentration sur la répartition d'équilibre d'un polymère lors de l'ultracentrifugation dans un gradient de densité.* Note (*) de MM. **Jean Dayantis** et **Henri Benoît**, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie l'influence du deuxième coefficient du viriel sur la répartition des concentrations à l'intérieur de la bande d'équilibre et l'on en déduit une formule approchée permettant d'évaluer la masse réelle du polymère à partir de la masse apparente calculée en considérant la solution idéale.

En centrifugeant deux solvants de faible poids moléculaire il se forme dans la cellule un gradient de densité. Si l'on y place un composé macromoléculaire celui-ci forme une bande dans la région où sa densité est identique à celle du mélange de solvants. Pour les faibles concentrations, la répartition du polymère à l'intérieur de la bande est donnée par une courbe de Gauss ([1]).

On démontre facilement qu'à l'équilibre, le potentiel chimique μ du polymère doit obéir à la relation

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial c}\right)_{T,P} = M(1-\overline{U}\rho)\omega^2 r\frac{dr}{dc}, \tag{1}$$

où M est la masse moléculaire du polymère, $\overline{U}$ son volume spécifique partiel, ρ la densité de la solution, ω la vitesse angulaire, r la distance au centre de rotation, c la concentration du polymère, T la température absolue et P la pression.

Si la solution est idéale on a

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial c}\right)_{T,P} = \frac{RT}{c}. \tag{2}$$

et la distance $2\sigma_0$ entre les points d'inflexion de la courbe de Gauss est liée à la masse moléculaire du soluté par la relation

$$M = \frac{RT}{\sigma_0^2\overline{U}\left(\dfrac{d\rho}{dr}\right)_0\omega^2 r_0}, \tag{3}$$

où $(d\rho/dr)_0$ est le gradient de densité au point r_0 où la densité du polymère et du solvant se confondent.

Remarquons que la relation (3) ne tient pas compte de la solvatation du polymère, néglige tous les effets de la pression et suppose le produit monodispersé en masse. Elle ne s'applique, en outre, qu'en l'absence de forces électrostatiques, c'est-à-dire que dans le cas de polymères non chargés.

Lorsqu'on n'opère plus à de très faibles concentrations, il semble nécessaire, comme le suggèrent des résultats expérimentaux ([2]), de tenir compte

de la non idéalité de la solution. Pour cela nous introduirons A, deuxième coefficient du viriel de l'équation de la pression osmotique, ce qui permet d'écrire l'équation (1) sous la forme

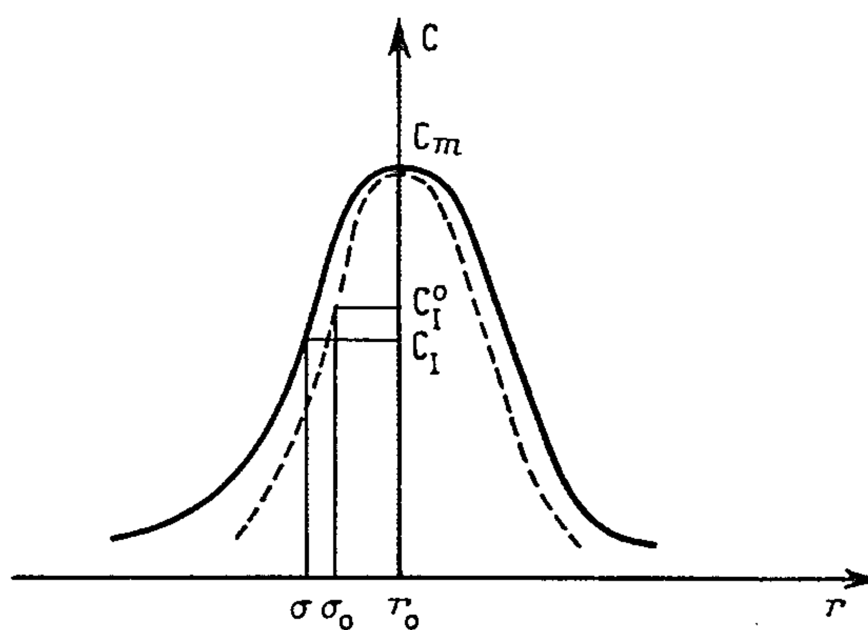
$$M(1-\overline{U}\rho)\omega^2 r\frac{dr}{dc}=RT\left[\frac{1}{c}+2AM\right], \tag{4}$$

en négligeant dans le deuxième membre les termes d'ordre supérieur en c [3].

En utilisant la méthode que Meselson, Stahl et Vinograd ont employée dans le cas des solutions idéales, nous obtenons

$$-\frac{(r-r_0)^2}{2\sigma_0^2}=\operatorname{Log}\frac{c}{c_m}+2AM(c-c_m), \tag{5}$$

où c_m est la concentration au sommet de la bande. Le terme $2AM(c-c_m)$ nous montre que la courbe expérimentale n'est plus une courbe de Gauss.



Soit 2σ la distance entre les points d'inflexion de la courbe expérimentale. Pour expliciter la relation entre σ et M nous comparerons cette courbe de concentration au sommet c_m à la courbe qu'on obtiendrait dans le cas d'une solution idéale et qui aurait la même concentration au sommet.

Soient c_I et c_I^0 les concentrations correspondantes aux points d'inflexion de ces deux courbes. En supposant c_I proche de c_I^0, en se servant de la condition $d^2c/dr^2=0$ appliquée à (5) et en négligeant dans les calculs tout terme d'ordre supérieur au premier on arrive à

$$\sigma^2=\sigma_0^2(1+4AMc_I^0). \tag{6}$$

On peut définir d'autre part une masse apparente M_{ap} en appliquant la relation (3) à la solution non idéale en écrivant

$$M_{ap}=\frac{RT}{\sigma^2\overline{U}\left(\frac{d\rho}{dr}\right)_0\omega^2 r_0}, \tag{7}$$

ce qui conduit en utilisant la relation (6) à l'équation finale

$$\frac{1}{M_{ap}}=\frac{1}{M}+4Ac_I^0 \tag{8'}$$

ou, comme $c_1^0 = c_m e^{-1/2}$

$$\frac{1}{M_{ap}} = \frac{1}{M} + 2{,}42 A c_m. \tag{8}$$

Comme c_m peut être déterminé par intégration graphique de la courbe dc/dr en fonction de r directement fournie par l'expérience, on voit qu'on peut corriger la valeur de la masse mesurée pour tenir compte des effets de concentration. La correction est d'autant plus valable que le produit $A c_m M_{ap}$ est petit devant l'unité.

Remarquons enfin que pour tenir compte de la solvatation, il suffit de calculer M_{ap} à partir de la formule de Baldwin ([4])

$$M_{ap} = \frac{RT}{\sigma^2 \left[(\overline{U}_2 + \Gamma' \overline{U}_1) \frac{d\rho}{dr} - (1 - \overline{U}_1 \rho) \frac{d\Gamma'}{dr} \right] \omega^2 r_0}, \tag{9}$$

où $\overline{U}_2$ est le volume spécifique partiel du polymère, $\overline{U}_1$ celui du solvant et Γ' le coefficient de solvatation.

(*) Séance du 2 avril 1962.

([1]) M. MESELSON, F. W. STAHL et J. VINOGRAD, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 43, 1957, p. 581.

([2]) M. JACOB, Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Résultats non publiés.

([3]) J. W. WILLIAMS et al., *Chem. Rev.*, 58, 1958, p. 715.

([4]) R. L. BALDWIN et K. E. VAN HOLDE, *Fortschr. Hochpolym-Forsch.* Bd 1 S, 1960, p. 481.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, *rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Hauts polymères du sulfure d'éthylène.* Note (*) de Mlle **Sylvie Boileau**, MM. **Jean Coste**, **Jean-Marie Raynal** et **Pierre Sigwalt**, présentée par M. Georges Champetier.

Le sulfure d'éthylène a été polymérisé par le naphtalène-sodium en solution dans le tétrahydrofuranne. Les polymères obtenus ont un point de fusion de l'ordre de 200°C. L'étude de la diffraction de rayons X par le polysulfure d'éthylène et, en particulier, son diagramme de fibre, ont montré que ce polymère cristallisait dans le système hexagonal.

Préparation du polysulfure d'éthylène. — Le sulfure d'éthylène est purifié sur hydrure de calcium et sur tamis moléculaire par distillations sous vide dans un appareil scellé. Il est ensuite introduit dans une solution de tétrahydrofuranne contenant du naphtalène-sodium, à —50°C. La polymérisation se produit à la température ordinaire. Au bout de 24 h, le gel formé est précipité dans le méthanol. Le polymère est ensuite séché sous vide poussé. Le rendement est quantitatif. Nous avons aussi réalisé une polymérisation cationique avec de l'éthérate de fluorure de bore, en solution dans le chlorure de méthylène. Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous.

Polymérisation du sulfure d'éthylène.

Catalyseurs.	Poids de sulfure d'éthylène (g).	$\frac{\text{Moles de catalyseur}}{\text{Moles de monomère}}$ (%).	Volume de solvant (ml).	Point de fusion du polysulfure (°C).
BF_3, Et_2O	5	2	30	192-195
Naphtalène-sodium	8	0,4	200	208-210
Naphtalène-sodium	34,3	0,02	350	209-210

Les points de fusion des polymères obtenus en utilisant le naphtalène-sodium sont plus élevés que ceux indiqués jusqu'à présent [1], [2], ce qui est dû à leurs masses moléculaires bien plus grandes.

Étude aux rayons X. — L'examen comparé par la technique Debye-Scherrer de différents lots de polysulfure d'éthylène montre que des traces de catalyseur donnent souvent naissance à des raies parasites. Il est facile de les distinguer par leur aspect : finesse et ponctuation plus ou moins accusée. Ce résultat a été confirmé par l'observation du diagramme correspondant à un lot moins cristallin polymérisé avec un catalyseur différent (BF_3, Et_2O).

L'ensemble des raies observées dues au polymère correspondent aux distances réticulaires suivantes exprimées en angströms : $4{,}2_6$, $3{,}6_2$, $3{,}3_7$, $2{,}6_4$, $2{,}3_1$, $2{,}1_3$, $2{,}0_0$, $1{,}8_1$, $1{,}6_6$ et $1{,}6_2$ (*fig.* 1).

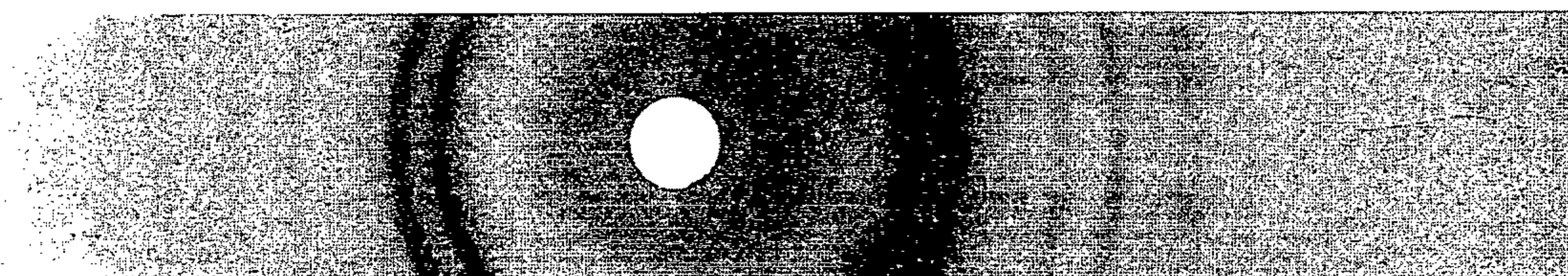


Fig. 1. — Diagramme de poudre. Chambre Debye-Scherrer.

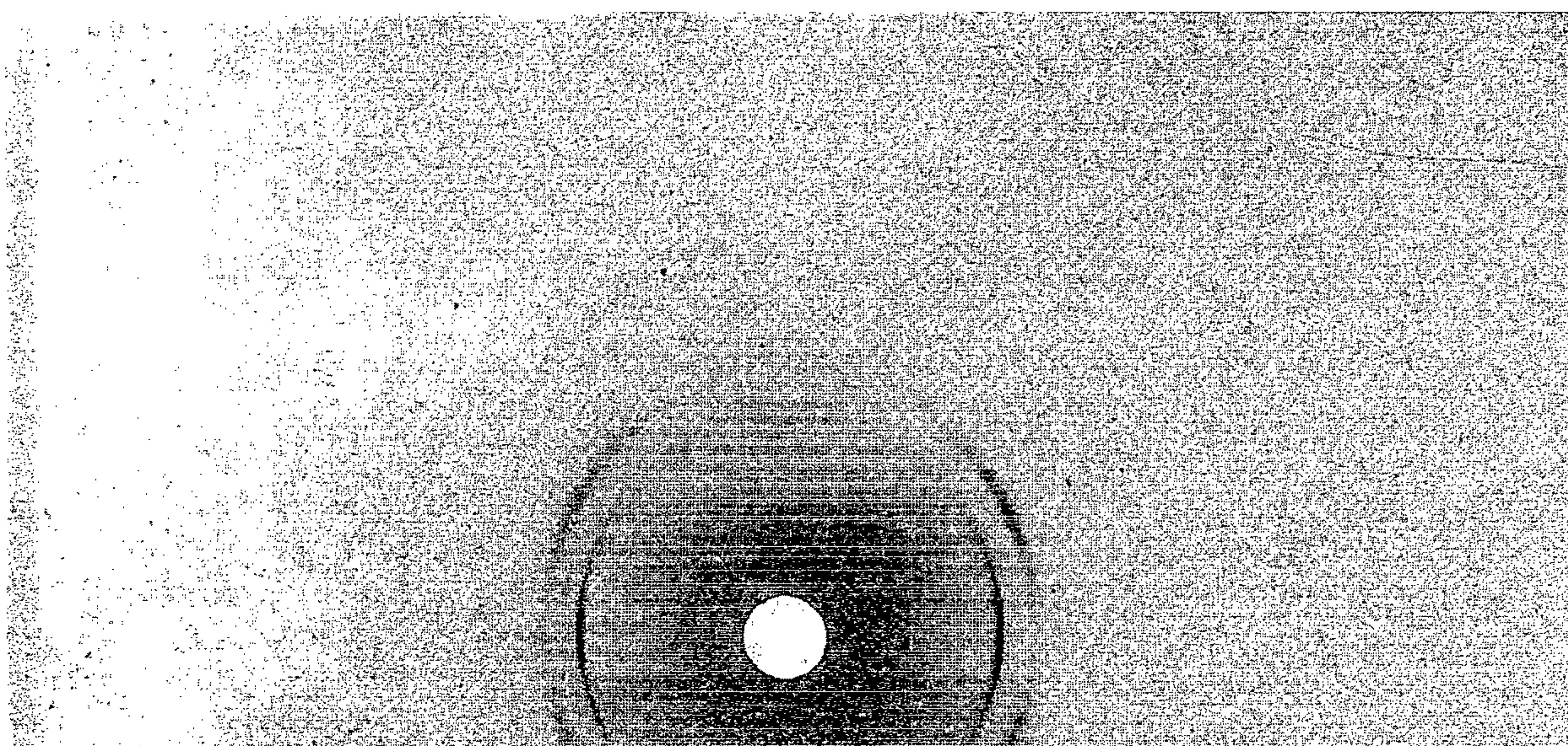


Fig. 2. — Diagramme de fibre. Chambre cylindrique.

La détermination de la maille a été faite en recherchant d'abord s'il existait des possibilités d'indexations sur les abaques de C. W. Bunn. On trouve effectivement plusieurs solutions possibles conduisant à des indices de Miller faibles dans les systèmes tétragonal et hexagonal. Pour lever cette ambiguïté il est indispensable d'effectuer un cliché de fibre. Celui-ci fixe automatiquement certains indices par la résolution des interférences qui apparaissent à l'équateur, au méridien et sur les différentes strates.

Le crin de polymère est obtenu à partir de la poudre introduite dans une filière constituée par un tube en verre épais terminé par un capillaire de 1 mm de diamètre. Le polymère, ainsi que la filière, sont maintenus sous vide en présence d'anhydride phosphorique pendant 12 h afin de posséder un ensemble aussi anhydre que possible. Au moment de l'extrusion, l'ensemble est mis en communication avec une bouteille d'azote, l'extrémité du corps de filière étant gainée d'une résistance chauffante. Ce montage a permis d'opérer à 220°C sous une pression de l'ordre du kilogramme. L'emploi d'azote réduit la dégradation du polymère. L'orientation de la fibre est obtenue par un étirage manuel à la sortie du capillaire, la trempe à l'air est suffisante pour conserver l'orientation et la cristallinité conférées lors de l'opération.

L'examen de la fibre aux rayons X en chambre cylindrique (*fig.* 2) montre une orientation qui n'est pas parfaite, mais néanmoins suffisante pour déduire à quelle catégorie appartiennent les interférences. En particulier, la tache correspondant à la distance réticulaire de $3{,}3_7$ Å apparaît au méridien et sur la deuxième strate : son indice est 002. Ces faits conduisent à rejeter toutes les indexations trouvées précédemment sauf une, dont la succession des indices de Miller est en parfait accord avec le diagramme de fibre.

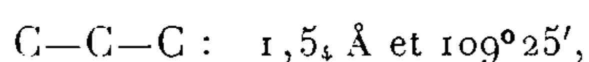
Structure :

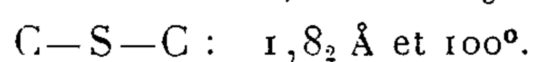
Système hexagonal.

$a = 4{,}9_2$ Å, $c = 6{,}7_4$ Å.

Indices de Miller.	Intensité.	d (Å).	Indices de Miller.	Intensité.	d (Å).
100.........	F	$4{,}2_6$	200.........	f	$2{,}1_3$
101.........	F	$3{,}6_2$	103.........	m	$2{,}0_0$
002.........	tf	$3{,}3_7$	202.........	m	$1{,}8_1$
102.........	m	$2{,}6_4$	113.........	f	$1{,}6_6$
111.........	m	$2{,}3_1$	210.........	f	$1{,}6_2$

La maille est hexagonale de côté $a = 4{,}9_2$ Å. La période de fibre trouvée expérimentalement est de $6{,}7_4$ Å. Elle a été comparée à la distance théorique calculée du motif monomère, la chaîne macromoléculaire étant développée dans un plan. Cette dernière a pour valeur $4{,}1_2$ Å en adoptant les données suivantes :





Par conséquent, la chaîne macromoléculaire n'est pas en pleine extension et il y a deux motifs monomères le long de l'axe *c*.

Il est intéressant de comparer la maille trouvée avec celle du polyéthylène qui est orthorhombique et caractérisée par les paramètres $a = 4{,}9_3$ Å, $b = 7{,}4_0$ Å, $c = 2{,}5_3$ Å. Le côté *b* de la base de cette dernière ne diffère que de $1{,}1_3$ Å de la maille hexagonale de côté (*a*) envisagée comme orthorhombique de type C. Le paramètre (*a*) du polyéthylène se retrouve pratiquement dans la maille du polymère du sulfure d'éthylène.

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) J. Lal et G. S. Trick, *J. Polym. Sc.*, 50, n° 153, 1961, p. 13-19.
(2) S. Boileau et P. Sigwalt, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 882.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris*, 5e.)

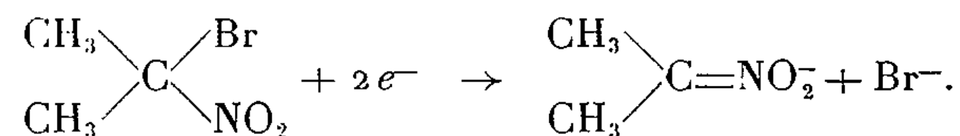
CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude de quelques dérivés nitrés et nitrosés du 2-propane.* Note de M. **Joseph Armand**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la réduction de composés de la forme $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}$, X représentant un groupement —NO ou —NO_2, Y un halogène ou —NO_2, par polarographie et électrolyse à potentiel contrôlé permet de conclure que la présence d'un groupement électrophile sur le carbone 2 du 2-nitro ou du 2-nitrosopropane change fondamentalement le mécanisme de réduction habituel des groupements —NO_2 ou —NO. On a également polarographié la forme aci du 2-nitropropane.

Ce travail a pour objet l'étude de la réduction polarographique de dérivés de la forme $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}X\\Y\end{matrix}$, X représentant un groupement —NO ou NO_2 et Y un halogène ou —NO_2. Le 2.2-dinitropropane a fait l'objet de deux communications [(1), (2)], ainsi que le 2-nitro-2-nitrosopropane [(2), (3)].

1. Polarographie des dérivés nitro et nitrosohalogénés. — *a. 2-bromo-2-nitropropane :* Il donne une vague de 2 F [$E_{1/2} = 0{,}00$ V (4) entre pH 0 et 12].

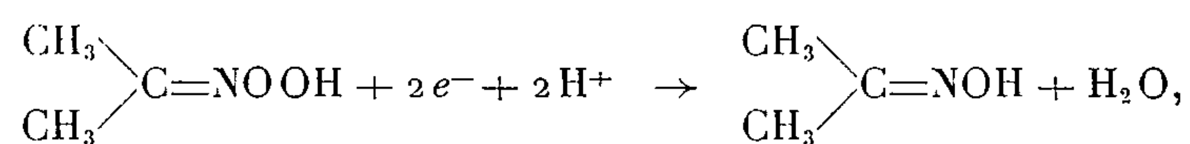
L'électrolyse à potentiel contrôlé [— 0,5 V (4), concentration : 8.10^{-3} M] à différents pH montre que la réduction correspond au schéma



Suivant le pH, on obtient en effet l'ion du 2-nitropropane ou ses produits de transformation : 2-nitropropane, acétone, acétoxime (5). De plus, on n'obtient à aucun moment sur le polarogramme du 2-bromo-2-nitropropane la vague du 2-nitropropane.

L'acidification de l'ion du nitropropane fournit du pseudonitrole dans une certaine zone de pH (au maximum 33 %) (5). Le pseudonitrole ayant un potentiel de demi-vague plus positif que celui du 2-bromo-2-nitropropane, est réduit à son tour en acétoxime et nitrite [(2), (3)] de sorte que la solution s'enrichit en nitrite, ce qui augmente la proportion de pseudonitrole formé. Tout ceci explique que le nombre de coulombs est nettement supérieur à celui correspondant à 2 F et qu'il arrive à dépasser de 43 % ce nombre vers pH 2,9 (nombre maximal de coulombs obtenu).

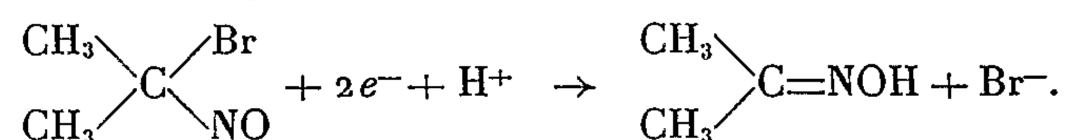
En milieu acide ($pH < 2$), le 2-bromo-2-nitropropane donne une autre vague [$E_{1/2}$ variant de — 0,90 V (4) à pH 0 à — 1,05 V (4) à pH 2] dont la hauteur diminue rapidement avec le pH. L'électrolyse à potentiel contrôlé [— 1,1 V (4), pH 0, concentration : 8.10^{-3} M] permet de penser que cette vague correspond à la réduction de l'acide nitronique :



elle est suivie d'une vague mal définie correspondant probablement en partie à la réduction de l'acétoxime (*voir* plus bas).

b. 2-chloro-2-nitropropane : Même comportement que le 2-bromo-2-nitropropane [$E_{1/2} = -0,20$ V ([4]) entre pH 0 et 12].

c. 2-bromo-2-nitrosopropane : On obtient une vague de 2 F [$E_{1/2}$ variant de + 0,02 V ([4]) à pH 0 à — 0,02 V ([4]) à pH 12]. L'électrolyse à potentiel contrôlé [E = — 0,5 V ([4]), concentration : 8.10^{-3} M] à différents pH montre que la réduction correspond au schéma

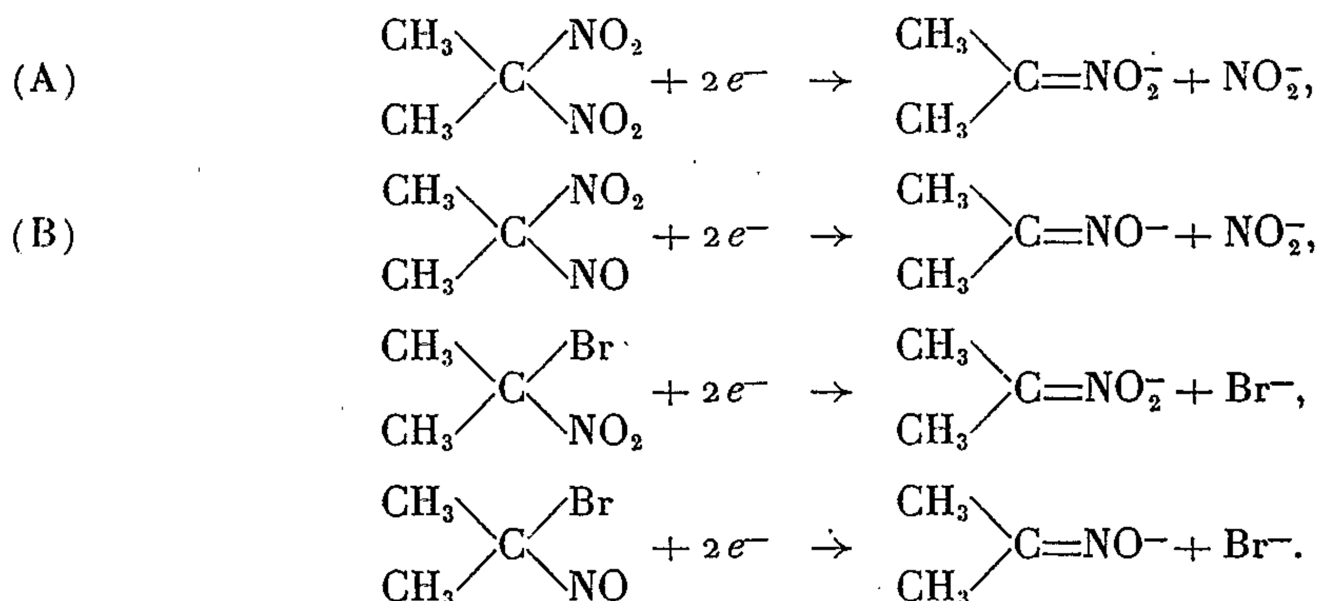


En milieu acide (pH < 2), on obtient une deuxième vague [$E_{1/2}$ variant de — 1,15 V ([4]) à pH 0 à — 1,25 V ([4]) à pH 2] due probablement à la réduction de l'acétoxime, celle-ci donnant dans les mêmes conditions une vague de hauteur et de potentiel de demi-vague semblables.

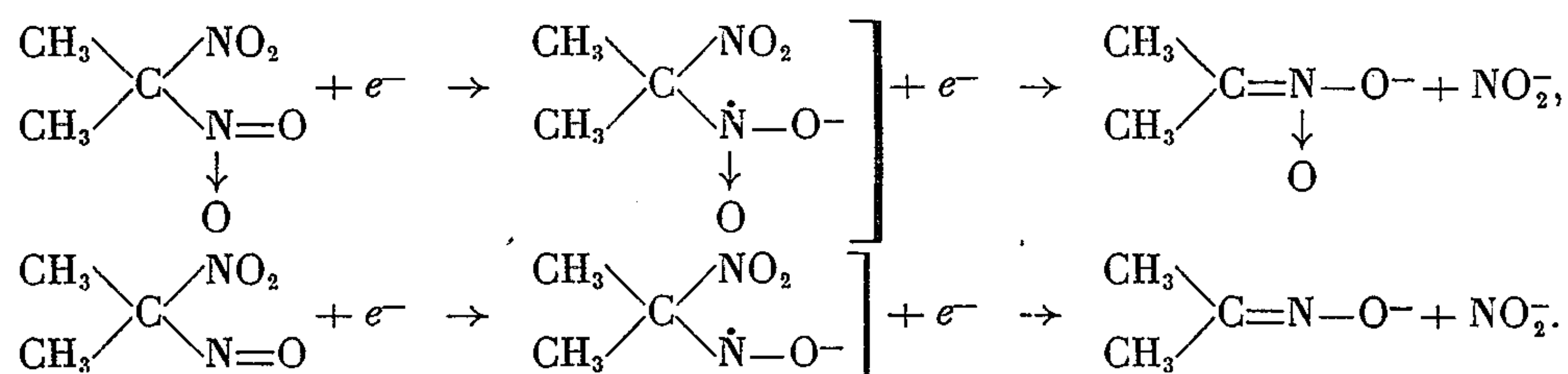
d. 2-chloro-2-nitrosopropane : Comportement semblable au 2-bromo-2-nitrosopropane [$E_{1/2}$ varie de + 0,15 V ([4]) à pH 0 à + 0,05 V ([4]) à pH 3 et de + 0,05 V ([4]) à + 0,03 V ([4]) entre pH 3 et 12].

2. Mécanisme de la réduction. — Les potentiels de demi-vague étant tous sensiblement constants entre pH 5 et 12, on est en présence d'un mécanisme purement électronique.

Considérons les équations de réduction du 2.2-dinitropropane, 2-nitro-2-nitrosopropane, 2-bromo-2-nitropropane, 2-bromo-2-nitrosopropane, écrites sans tenir compte des réactions secondaires avec les ions H^+ :



Les équations (A) et (B) permettent de penser sans ambiguïté que l'attaque électronique (stade déterminant) se produit sur un groupement et que c'est l'autre qui se détache ensuite, suivant les schémas



Par analogie, l'attaque se fait certainement sur les groupes —NO_2 ou —NO respectivement pour les dérivés nitrohalogénés ou nitrosohalogénés, d'autant plus que lorsque l'attaque se fait sur l'halogène, comme pour les dérivés monohalogénés du nitrométhane, on obtient comme produit de réduction le nitrométhane et non l'ion correspondant [6]; on voit d'ailleurs la vague du nitrométhane sur le polarogramme des composés monohalogénés du nitrométhane.

En conclusion, la présence sur le carbone 2 du 2-nitro ou du 2-nitrosopropane d'un autre groupement électrophile favorise suffisamment le déplacement de la double liaison N=O pour aboutir à la double liaison C=N. De plus, cette présence change fondamentalement le mécanisme habituel de réduction des groupements —NO_2 ou —NO (réduction en —NHOH), puisque les ions H^+ n'interviennent plus dans le mécanisme de réduction proprement dit.

(1) J. T. Stock, *J. Chem. Soc.* (London), 1957, p. 4532-4536.

(2) M. Masui et H. Sayo, *J. Chem. Soc.* (London), 1961, p. 4773-4776.

(3) J. Armand et P. Souchay, *Dosage polarographique des nitrites, Congrès de Chimie industrielle*, Bordeaux, octobre 1961 (à paraître dans *Chimie analytique*).

(4) Par rapport à l'électrode à calomel saturé.

(5) P. Souchay et J. Armand, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 460.

(6) S. G. Mairanovskii, A. A. Fainzil'berg, S. S. Movikov et V. A. Klimova, *Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 125, 1959, p. 351-353.

(Laboratoire de Chimie P. C. B. IV., Faculté des Sciences de Paris, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la formation à haute température de phases type alumine δ dans plusieurs systèmes à base d'alumine.* Note (*) de Mlle **Anne-Marie Lejus** et M. **Robert Collongues**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des phases nouvelles de type alumine δ ont été mises en évidence à la limite des domaines d'homogénéité de certains aluminates de type spinelle. Ces phases stables à haute température apparaissent comme des structures de transition entre le spinelle lacunaire et l'alumine α.

Dans une Note précédente [1] nous avons signalé l'apparition à la limite des domaines d'homogénéité de certains spinelles non stœchiométriques à base d'alumine, de phases nouvelles de type alumine δ.

Nous nous proposons de décrire la structure et les principales propriétés de ces phases que nous avons mises en évidence notamment dans les systèmes $MgAl_2O_4$-Al_2O_3, $NiAl_2O_4$-Al_2O_3, $LiAl_5O_8$-Al_2O_3.

a. Système $MgAl_2O_4$-Al_2O_3. — Le spinelle $MgAl_2O_4$ peut dissoudre à haute température des quantités notables d'alumine en donnant naissance à une phase non stœchiométrique $Mg_{1-x}Al_{2+2(x/3)}\square_{x/3}O_4$. La solubilité de l'alumine peut atteindre 87 % ($x = 0,81$) aux environs de la température de fusion, 2 000°C environ, température réalisée à l'aide d'un four à images [2], [3]. Pour des teneurs en alumine supérieures à 87 moles %, on voit apparaître sur le diagramme Debye-Scherrer des échantillons chauffés à 2 000°C et trempés à l'eau un système de raies supplémentaires. Nous les avons attribuées à une phase nouvelle que nous désignons par $\delta_{MgAl_2O_4}$ dont nous avons déterminé le domaine de stabilité. Elle se décompose d'une manière réversible aux environs de 1 800°C en donnant naissance à l'alumine α et au spinelle saturé en alumine à cette température.

Son domaine d'homogénéité est très étroit. On observe lorsque la teneur en alumine augmente la succession des phases suivantes à 2 000°C.

Al_2O_3 (moles %)......	85.	87.	90.	93.	95.
Phases en présence......	Spinelle	Spinelle + traces de $\delta_{MgAl_2O_4}$	Spinelle + $\delta_{MgAl_2O_4}$	$\delta_{MgAl_2O_4}$	$Al_2O_3\alpha$ + traces de $\delta_{MgAl_2O_4}$

La composition de la phase $\delta_{MgAl_2O_4}$ correspond donc sensiblement à la formule 13 Al_2O_3MgO (93 % Al_2O_3, 7 % MgO).

b. Système $NiAl_2O_4$-Al_2O_3. — L'alumine est soluble dans le spinelle $NiAl_2O_4$. Nous avons préparé les échantillons par précipitation par l'ammoniaque à partir d'un mélange en proportions convenables de solutions de chlorure d'aluminium et de nitrate de nickel. Le précipité est évaporé à sec pour éviter la redissolution de l'hydroxyde de nickel, puis calciné à 650°C pour éliminer le chlorure d'ammonium formé.

L'aluminate $NiAl_2O_4$ est un spinelle de paramètre $a = 8{,}043$ Å. La solubilité de l'oxyde NiO dans ce spinelle est sensiblement nulle à toute température. La solubilité de l'alumine est très faible jusqu'à 1 300°C, puis elle augmente rapidement lorsque la température augmente jusqu'à 80 % Al_2O_3, 20 % NiO au voisinage de 1 950°C. Cette dissolution s'accompagne d'une contraction importante de la maille dont l'arête passe de $a = 8{,}043$ Å à $a = 7{,}956$ Å à la limite du domaine d'homogénéité.

Pour des teneurs en alumine supérieures, on observe l'apparition sur le diagramme de Debye-Scherrer des raies d'une nouvelle phase $\delta_{NiAl_2O_4}$ analogue à la phase $\delta_{MgAl_2O_4}$ précédemment mise en évidence.

Cette phase se décompose également par chauffage à plus basse température en alumine α et spinelle saturé en alumine. Son domaine d'homogénéité est très étroit et il est difficile d'obtenir cette phase pure. Sa composition correspond sensiblement à la formule 12 Al_2O_3,NiO, soit 91 % Al_2O_3, 9 % NiO.

c. Une phase de même type apparaît dans le système $LiAl_5O_8$-Al_2O_3. Les diagrammes de Debye-Scherrer de ces phases sont très voisins de celui de l'alumine δ et toutes les interférences peuvent être interprétées en admettant l'existence d'une maille quadratique analogue à celle de l'alumine δ.

	Alumine δ ([4]).	$\delta_{MgAl_2O_4}$.	$\delta_{NiAl_2O_4}$.	$\delta_{LiAl_5O_8}$.
a (Å)	7,96	7,958	7,958	7,96
c (Å)	11,70	11,547	11,54	11,70
$\frac{c}{a}$	1,47	1,45	1,45	1,47

On sait que l'alumine δ est une alumine de transition intermédiaire entre l'alumine γ (spinelle lacunaire) et l'alumine α. De la même manière les phases δ des systèmes étudiés apparaissent dans le diagramme d'équilibre comme des structures intermédiaires entre celles du spinelle non stœchiométrique et de l'alumine α. Elles constituent des alumines δ stabilisées à haute température. On notera enfin que la phase φ mise en évidence dans la décomposition à basse température d'un spinelle Al_2O_3-MgO non stœchiométrique ([2]), ([3]) possède une structure monoclinique qui semble voisine de celle des phases δ et apparaît bien comme une phase métastable intermédiaire entre le spinelle lacunaire et l'alumine α.

(*) Séance du 26 mars 1962.

([1]) A.-M. Lejus et R. Collongues, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2005.
([2]) A.-M. Lejus et R. Collongues, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 959.
([3]) A.-M. Lejus et R. Collongues, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 65.
([4]) H. P. Rooksby et C. J. M. Rooymans, *Clay Minerals Bull.*, 4, 1961, p. 234.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S., Vitry-sur-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les propriétés d'un nouvel aluminate de sodium* $NaAl_5O_8$. Note (*) de Mlle **Jeanine Théry** et M. **Daniel Briançon**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les seuls composés signalés dans le système Al_2O_3-Na_2O sont les aluminates Al_2O_3, Na_2O ou $NaAlO_2$ [1], [2] et 11 Al_2O_3, Na_2O ou $NaAl_{11}O_{17}$ (« alumine β ») [3]. Nos expériences nous ont permis de mettre en évidence l'existence d'un nouvel aluminate de formule $NaAl_5O_8$ (ou 5 Al_2O_3, Na_2O).

Nous nous proposons dans cette Note de décrire la structure et les principales propriétés d'un nouvel aluminate de sodium $NaAl_5O_8$.

a. Préparation. — Nous préparons l'aluminate $NaAl_5O_8$ par chauffage au-dessus de 1 050° dans une nacelle de platine, d'un mélange en proportions convenables d'alumine Al_2O_3 α et d'aluminate $NaAlO_2$. On peut remplacer dans cette préparation l'aluminate par le carbonate de sodium Na_2CO_3 : il se forme d'abord l'aluminate $NaAlO_2$ qui réagit ensuite sur l'alumine Al_2O_3 α pour donner l'aluminate $NaAl_5O_8$.

b. Structure. — Le diagramme de Debye-Scherrer de l'aluminate $NaAl_5O_8$ est très complexe (*fig.* 1 *b*). Il présente certaines analogies avec celui de l'aluminate $NaAl_{11}O_{17}$ (*fig.* 1 *a*).

Nous avons pu interpréter toutes les équidistances du diagramme en admettant l'existence d'une maille hexagonale de paramètres : $a = 5{,}61$ Å et $c = 33{,}95$ Å.

Si l'on compare ces valeurs aux valeurs a' et c' des paramètres de l'aluminate $NaAl_{11}O_{17}$ [$a' = 5{,}59$ Å; $c' = 22{,}49$ Å [4]] on constate que $a \neq a'$ et $c \neq 3c'/2$.

c. Stabilité. — L'aluminate $NaAl_5O_8$ est stable jusqu'à 1 250°. Au-dessus de cette température on observe une volatilisation partielle de l'oxyde de sodium se traduisant par une perte de poids et une variation des paramètres de la maille cristalline. Par exemple, le produit obtenu après chauffage de l'aluminate 40 h à 1 350° correspond à la formule 7,02 Al_2O_3, Na_2O et a pour paramètres : $a = 5{,}595$ Å; $c = 34{,}02$ Å.

En prolongeant le chauffage on observe la formation d'alumine Al_2O_3 α. L'aluminate est donc une phase non stœchiométrique.

d. Hydrolyse. — L'aluminate $NaAl_5O_8$ subit l'hydrolyse dans l'eau bouillante avec élimination partielle du sodium. La structure du produit d'hydrolyse est du même type que celle de l'aluminate initial. Les paramètres de la maille hexagonale sont $a = 5{,}59$ Å et $c = 35{,}83$ Å, l'augmentation du paramètre c indiquant vraisemblablement la présence d'une certaine quantité d'eau dans la molécule. Par chauffage à 1 200° le produit d'hydrolyse se décompose en un mélange d'aluminate $NaAl_5O_8$ et d'alumine Al_2O_3 α.

e. Existence d'une autre variété de l'aluminate $NaAl_5O_8$. — Par chauffage d'un mélange en proportions convenables de carbonate de sodium et d'alumine Al_2O_3 γ (de type spinelle) on prépare une autre variété de l'aluminate : $(NaAl_5O_8)$ γ (*fig.* 1 *c*). Sa structure, hexagonale, est du type alumine β (11 Al_2O_3, Na_2O); les paramètres de la maille sont $a = 5{,}59$ Å et $c = 22{,}79$ Å.

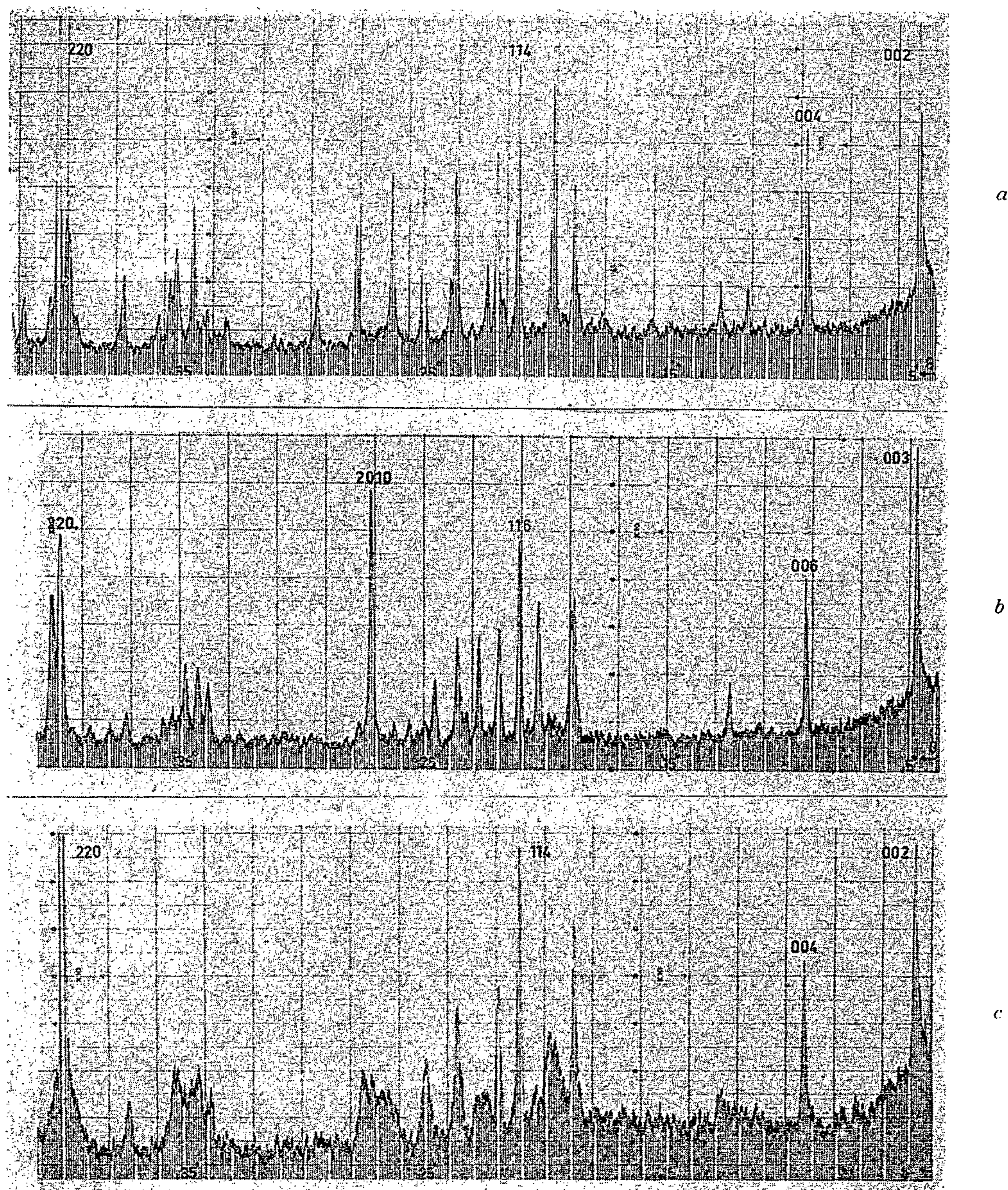


Fig. 1.

Diagrammes de Debye-Scherrer (rayonnement monochromatique $\lambda_{K\alpha}Co$) des aluminates de sodium : $NaAl_{11}O_{17}$ (*a*); $NaAl_5O_8$ (*b*); $NaAl_5O_8(\gamma)$ (*c*).

Nous pensons que cette forme $(NaAl_5O_8)\gamma$ pourrait constituer une variété métastable de l'aluminate étudié, correspondant à une périodicité différente de la structure.

En résumé, les aluminates de sodium $11Al_2O_3$, Na_2O, $5Al_2O_3$, Na_2O et $(5Al_2O_3, Na_2O)\gamma$ ont des structures voisines dérivant de la structure du spinelle. En effet, on sait que les structures hexagonales de l'alumine β et des ferrites de baryum ([5]) sont constituées d'un nombre variable d'éléments de type spinelle séparés par des plans de sodium ou de baryum perpendiculaires à l'axe sénaire. L'analogie des diagrammes des aluminates $5Al_2O_3$, Na_2O et $(5Al_2O_3, Na_2O)\gamma$ avec ceux de ces différents composés permet de penser que leur structure est du même type; mais d'une variété à l'autre la période est variable le long de l'axe *c*.

Composés...	Aluminates de sodium.			Ferrites de baryum ([5]).	
Formules.....	$11Al_2O_3$, Na_2O $NaAl_{11}O_{17}$.	$5Al_2O_3$, Na_2O $Na_3Al_{15}O_{24}$.	$(5Al_2O_3, Na_2O)\gamma$ $Na_3Al_{15}O_{24}$.	$6Fe_2O_3$, BaO $BaFe_{12}O_{19}$.	$8Fe_2O_3$, $3MO$ $M_3^{++}Fe_{16}O_{27}$ $(M_3^{++} = Ba^{++} + 2Fe^{++})$.
$a_{(Å)}$.........	5,59	5,61	5,59	5,9	5,9
$c_{(Å)}$.........	22,49	33,95	22,79	23,2	32,8

(*) Séance du 26 mars 1962.

([1]) J. Théry, D. Briançon et R. Collongues, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1475.
([2]) J. Théry, A. M. Lejus, D. Briançon et R. Collongues, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 973.
([3]) G. A. Rankin et H. E. Merwin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 38, 1916, p. 568.
([4]) Adelskold, *Ark. Kemi Mine. Geo.*, 12 A, n° 29, 1938.
([5]) P. Braun, *Philips Res. Rep.*, 12, 1957, p. 491.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S., Vitry-sur-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude sur les conditions de purification du samarium et de l'europium métalliques.* Note (*) de Mlle **Charlotte Henry La Blanchetais**, présentée par M. Georges Chaudron.

Spedding et ses collaborateurs ont montré qu'on pouvait préparer avec d'excellents rendements le samarium, l'europium et l'ytterbium métalliques en déplaçant ces éléments de leurs sesquioxydes par le lanthane [(1), (2), (3)]. Ce résultat est dû aux conditions favorables suivantes :

1° la chaleur de formation de l'oxyde de lanthane est du même ordre que celles de Sm_2O_3, Eu_2O_3 ou Yb_2O_3;

2° le samarium, l'europium et l'ytterbium sont considérablement plus volatils que le lanthane et que les sesquioxydes intervenant dans la réaction : on a élimination constante, à l'état de vapeur, des métaux à préparer.

Ces derniers seraient certainement très purs si la réaction précédente pouvait être conduite à une température suffisante basse. On observe, en effet, son début vers 800°C et, encore plus nettement, au point de fusion du lanthane ($\sim$ 900°C), mais elle est rapidement freinée par la formation d'une couche réfractaire protectrice de La_2O_3 entre le lanthane, métal réducteur, et l'oxyde à réduire. Pratiquement, pour obtenir un contact entre les phases et une vitesse de distillation suffisante, il faut travailler à 1200-1250°C dans le cas de l'europium ou de l'ytterbium et à 1400-1450°C dans le cas du samarium. La principale conséquence de cette élévation de température est la présence, dans les vapeurs émises, de quantités non négligeables des protoxydes SmO, EuO ou YbO qui se forment également dans la réaction, ainsi que l'ont montré différents auteurs [(4), (5)] et sont eux-mêmes relativement volatils [(6), (7)].

Ce point ne semble pas avoir été souligné par Spedding et ses collaborateurs.

Cependant, des différences importantes dans les propriétés physiques (propriétés magnétiques en particulier) de divers échantillons, soit de samarium, soit d'europium, préparés par la méthode indiquée ci-dessus et refondus *in situ*, m'ont conduite à penser que ces métaux pouvaient contenir des quantités non négligeables de protoxyde, d'ailleurs variables avec les conditions de préparation.

Pour vérifier cette hypothèse et tenter d'obtenir des métaux très purs, j'ai effectué les expériences suivantes :

1° *La préparation d'europium* dans un appareillage horizontal permettant d'obtenir l'étalement du dépôt métallique sur une longueur impor-

tante (5 à 10 cm) du condenseur. Par suite de la très grande réactivité de l'europium aux agents atmosphériques, le métal, distillé sous haut vide ou sous une légère pression d'argon (10^{-2} à 10^{-3} mm Hg), est refondu, *in situ*, sous une pression d'argon de 1 atm, avant toute manipulation.

L'étude de la reprise de poids, par oxydation jusqu'au stade Eu_2O_3, de différents échantillons prélevés dans la longueur de la baguette ainsi préparée a montré, dans le métal brut, la présence de quantités importantes de protoxyde, variables avec les conditions de préparation et pouvant s'échelonner entre 15 % (partie la plus froide du condenseur) et 25 à 30 % (partie la plus rapprochée de la nacelle de réaction).

2° Le traitement, à des températures très basses (inférieures à 800°C) du métal brut souillé de protoxyde permet d'obtenir, par *sublimation de l'europium* puis refusion, *in situ*, du condensat, un métal très mou ne contenant plus que des teneurs en EuO non décelables par l'analyse chimique, cependant que le protoxyde se retrouve dans la nacelle de distillation.

3° *La préparation et la purification du samarium métallique.* — Le métal brut de la réaction de déplacement contient des quantités de protoxyde SmO pouvant atteindre plusieurs pour-cent. Toutefois, par refusion sous atmosphère d'argon suivie d'un refroidissement lent, on observe une décantation et une localisation du protoxyde dont la teneur dans le lingot devient alors beaucoup plus faible. L'analyse chimique donnant des conclusions incertaines, j'ai pu effectuer le dosage de SmO dans le métal refondu en sublimant ce dernier, sous vide élevé, à des températures de l'ordre de 800 à 850°C. Le métal purifié se dépose sous forme de beaux cristaux, tandis qu'on retrouve, dans la nacelle, un « squelette » de protoxyde conservant la forme du lingot de départ et correspondant à une teneur de 0,60 % (soit environ 0,06 % d'oxygène). Le métal, refondu en nacelle de tantale, se présente sous forme d'une baguette brillante, de faible dureté.

L'aspect du résidu de protoxyde montre que SmO est dissous dans le métal fondu et vient se situer aux joints de grains lors de la solidification. Cette disposition semblerait indiquer un point de fusion inférieur à celui du samarium, ce qui n'est pas le cas. Il est donc probable que, en phase liquide et au moment de la solidification, on a affaire, non à du protoxyde pur mais à un eutectique samarium — SmO. Lors de la sublimation, ce samarium s'élimine, ne laissant que le squelette d'oxyde.

Un examen aux rayons X et en fluorescence X a montré, outre la présence de SmO, celle d'impuretés non volatiles constituées en majeure partie de lanthane (15 % environ du résidu). On voit donc que, bien que sa tension de vapeur à 1400° soit très faible (de l'ordre de 10^{-5} mm Hg), le lanthane peut être entraîné et qu'il convient de l'éliminer si l'on veut obtenir un métal très pur.

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) A. H. DAANE, D. H. DENNISON et F. H. SPEDDING, *J. Amer Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2272.

(2) A. H. DAANE et F. H. SPEDDING, *Report of the U. S. Atomic Energy Commission*, ISC, 757, 1956.

(3) F. H. SPEDDING, J. J. HANAK et A. H. DAANE, *A.I.M.E. Trans.*, 215, 1959, p. 379.

(4) H. A. EICK, N. C. BAENZIGER et L. EYRING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5147.

(5) H. A. EICK, N. C. BAENZIGER et L. EYRING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5989.

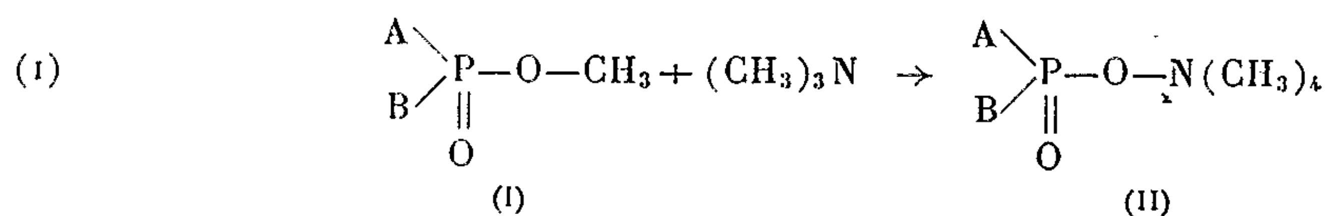
(6) J.-C. ACHARD, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1064.

(7) J.-C. ACHARD, *Thèse, Paris*, 1958.

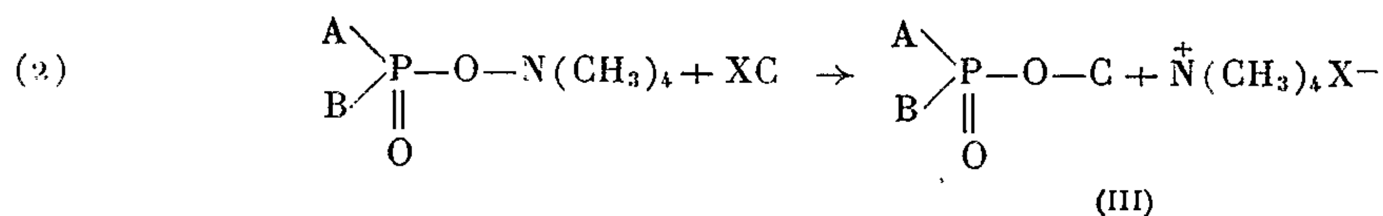
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de quelques dérivés trisubstitués de l'acide orthophosphorique sur les amines tertiaires en différents milieux organiques.* Note (*) de MM. **Pierre Chabrier, Mohamed Sélim** et Mlle **Annie Romain**, transmise par M. Marcel Delépine.

Les auteurs étudient la fixation de quelques dérivés trisubstitués de l'acide orthophosphorique sur les amines tertiaires en différents milieux organiques afin de fixer l'ordre de la réaction, de déterminer les coefficients de vitesse et de calculer l'énergie d'activation des molécules.

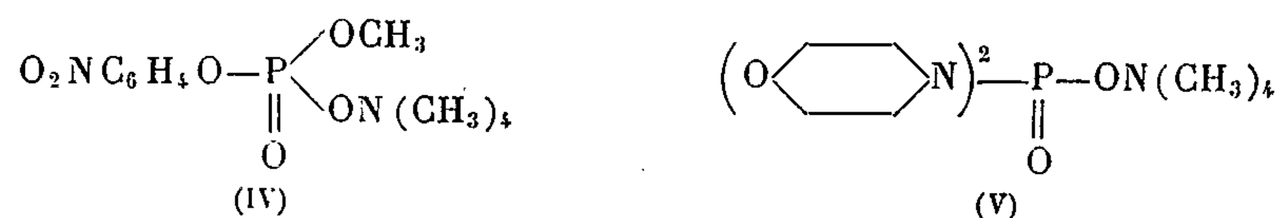
Dans des Notes précédentes ([1]), ([2]), ([3]), ([4]), nous avons signalé que les dérivés trisubstitués de l'acide orthophosphorique de formule générale (I) se fixaient aisément sur la triméthylamine en conduisant aux sels de tétraméthylammonium (II).



Cette réaction constitue non seulement une méthode commode de passage des dérivés trisubstitués (I) aux sels des dérivés disubstitués (II), mais permet encore de préparer d'autres dérivés trisubstitués (III) selon l'équation

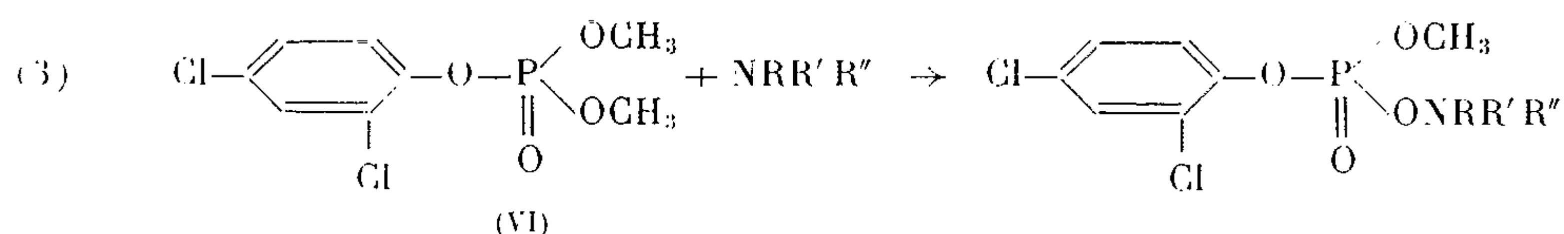


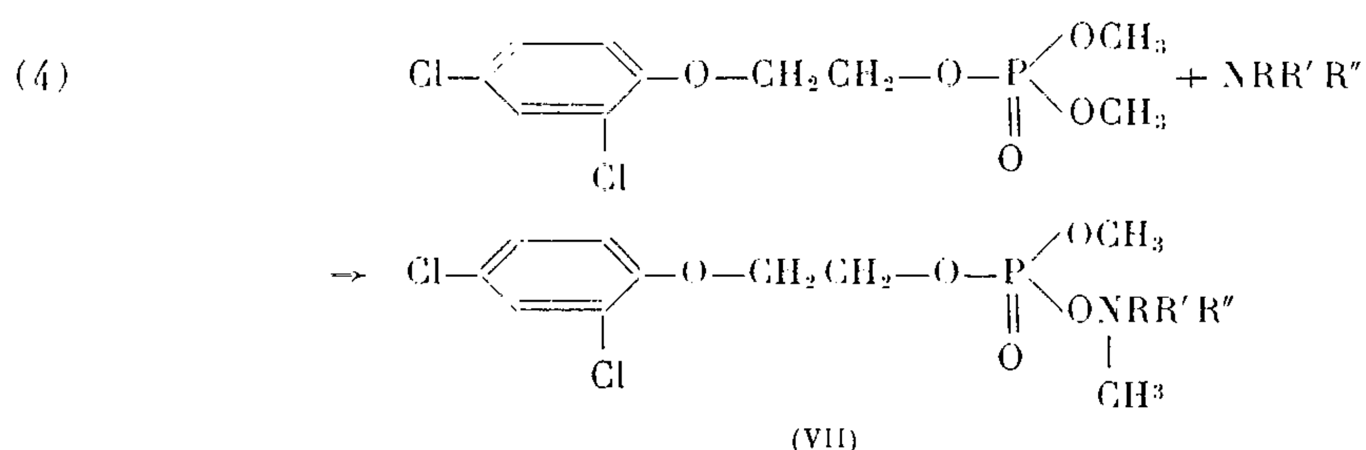
La vitesse de formation du sel de tétraméthylammonium (II) varie considérablement selon la nature de A et B. Ainsi, (IV) se forme en 15 mn à température ordinaire et (V) se forme en 3 jours à 95°.



Nous nous sommes proposé d'étudier comparativement la vitesse des réactions (3) et (4) selon la nature de l'amine tertiaire engagée (triméthylamine, diméthylbenzylamine), la nature du milieu réactionnel (éthanol, acétonitrile, acétone), la concentration et la température afin d'en déduire

l'ordre de la réaction, de déterminer les coefficients de vitesse à différentes températures et de calculer l'énergie d'activation des molécules.





Les triesters (VI) et (VII) résultent de l'action du chlorure de l'acide diméthylphosphorique, le premier (VI) sur le dichloro-2.4 phénol, le second (VII) sur le dichloro-2.4 phénoxyéthanol.

L'addition de la diméthylbenzylamine sur les triesters (VI) et (VII) a été effectuée dans l'éthanol anhydre et l'acétonitrile aux températures de 37, 80 et 100°C.

L'addition de la triméthylamine sur le triester (VI) a été étudiée dans l'acétonitrile à 37°C.

Nous avons opéré sur des solutions 0,4, 0,2 ou 0,08 M en triester et en amine.

La réaction d'addition des amines tertiaires étudiées est du second ordre par rapport à la concentration.

Nous avons observé que la réaction (3) où intervient le dichloro-2.4 phényldiméthylphosphate, est plus rapide que la réaction (4) où intervient le dichloro-2.4 phénoxyéthyldiméthylphosphate, la différence, plus importante dans l'éthanol que dans l'acétonitrile, diminuant lorsque la température augmente de 37 à 100° (K_3/K_4 passe de 26 à 17,5 dans l'acétonitrile et de 105 à 64 dans l'éthanol).

D'autre part, dans l'acétonitrile, la triméthylamine se fixe plus rapidement sur le triester (VI) que la diméthylbenzylamine (rapport des coefficients de vitesse de l'ordre de 12,5).

A la même température, l'éthanol favorise les réactions (3) et (4) par rapport à l'acétonitrile. La différence entre l'influence des deux milieux réactionnels est beaucoup plus sensible pour le triester (VI) que pour le triester (VII), et s'accentue lorsque la température augmente de 37 à 100°

$$\frac{K_3\,C_2H_5OH}{K_4\,CH_3CN} \text{ passe de } 3,5 \text{ à } 4,10 \quad \text{et} \quad \frac{K_3\,C_2H_5OH}{K_4\,CH_3CN} \text{ passe de } 1,4 \text{ à } 1,5.$$

Nous avons calculé les valeurs des énergies d'activation et nous les indiquons dans le tableau ci-dessous qui nous montre que, pour un solvant donné, l'énergie d'activation de la réaction (3) est inférieure à celle de la réaction (4), les valeurs de E_3 et E_4 étant supérieures dans l'éthanol aux valeurs correspondantes dans l'acétonitrile.

Milieu réactionnel.	E_3 (cal/mole).	E_4 (cal/mole).
Acétonitrile...............	14500	15900
Éthanol....................	14900	16450

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) P. CHABRIER et M. SELIM, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2730.

(2) J. CHEYMOL, P. CHABRIER, M. SELIM et P. LEDUC, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1014.

(3) J. CHEYMOL, P. CHABRIER, M. SELIM et N. T. THUONG, *Comptes rendus*, 209, 1959, p. 1240.

(4) J. CHEYMOL, P. CHABRIER, M. SELIM et P. LEDUC, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2573.

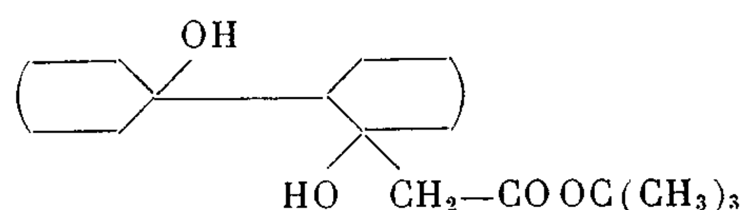
(*Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensations de l'acétate de tertiobutyle avec des cétones cycliques. Synthèse d'esters β, δ-dihydroxylés, d'esters éthyléniques et de leurs dérivés.* Note (*) de Mme **Yvette Maroni-Barnaud**, MM. **Pierre Maroni** et **Marcel Perry**, transmise par M. Marcel Delépine.

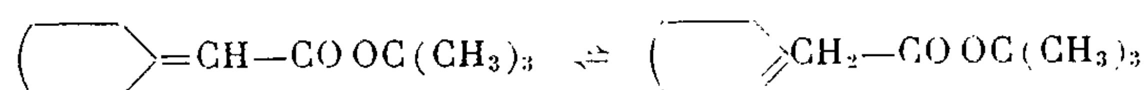
L'action de $i\text{-}C_3H_7MgCl$ sur un mélange d'acétate de tertiobutyle et d'une cétone cyclique conduit principalement, avec la cyclopentanone et la cyclohexanone, à un ester β, δ-dihydroxylé et à un ester éthylénique avec la triméthyl-3.3.5 cyclohexanone et l'isophorone. L'hydrolyse acide des diolesters permet d'obtenir les acides β-hydroxylés γ- ou δ-éthyléniques correspondants.

Dans une Note précédente [1] nous avons indiqué les conditions expérimentales qui nous ont permis d'obtenir de bons rendements en esters de tertiobutyle β-hydroxylés, par condensation de l'énolate chloromagnésien de l'acétate de tertiobutyle sur une série de cétones cycliques. Avec les mêmes cétones, nous avons pu orienter ces condensations d'une manière différente en modifiant le mode opératoire. En introduisant lentement le mélange équimoléculaire de cétone et d'ester (0,3 mole) dans une solution éthérée de chlorure d'isopropylmagnésium (0,5 mole) nous obtenons, suivant la structure de la cétone :

— soit un ester β, δ-dihydroxylé de la forme



— soit un ester éthylénique :

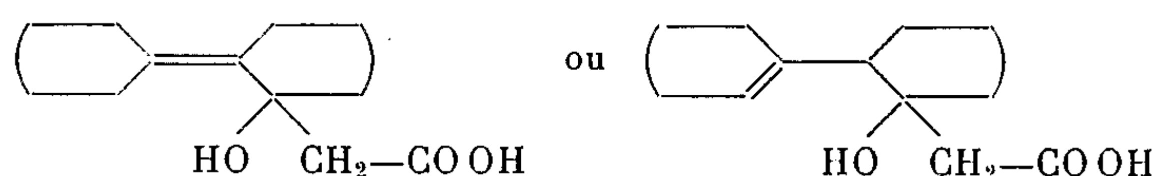


— soit un mélange de ces deux composés.

Avec la *cyclohexanone*, le diolester (hydroxy-1' cyclohexyl-2 hydroxyl-1)-cyclohexylacétate de tertiobutyle (II) est l'unique produit de la réaction. Un diolester analogue (I) constitue encore le composé principal avec la *cyclopentanone*, mais ne se forme qu'en faible quantité (III) avec la *triméthyl*-3.3.5 *cyclohexanone* et n'apparaît plus dans la condensation de *l'isophorone*. Celle-ci nous a conduits uniquement à l'ester diéthylénique (VI) qu'il nous avait été impossible de préparer par déshydratation directe du composé hydroxylé correspondant [1].

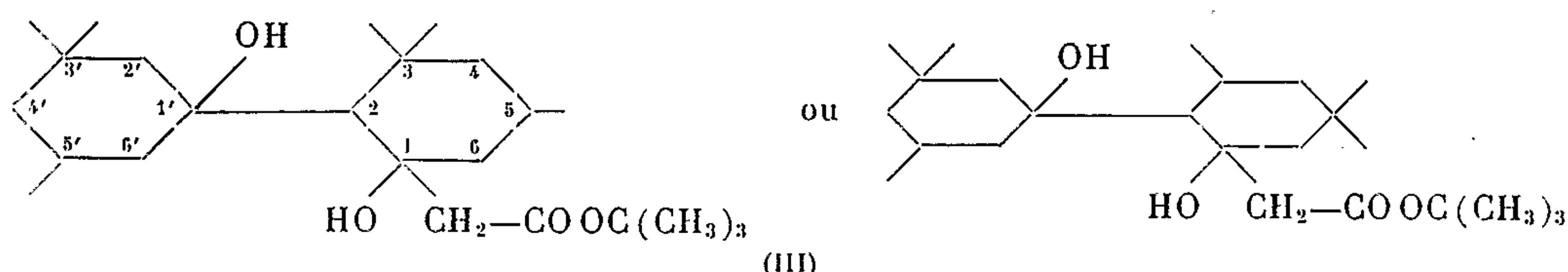
Les divers esters ainsi isolés sont des mélanges d'isomères α- et β-éthyléniques. Sans faire un dosage précis des deux formes nous avons constaté, d'après leurs spectres ultraviolets, qu'ils sont toujours plus riches en isomère conjugué que les mélanges précédemment obtenus par action du chlorure de thionyle sur les hydroxyesters de tertiobutyle [1].

Un essai d'hydrolyse des diolesters (I) et (II) s'est toujours accompagné de la déshydratation de l'une des fonctions alcool. D'après leur composition centésimale et leurs caractéristiques spectroscopiques ultraviolettes et infrarouges nous pensons que les dérivés obtenus sont des acides hydroxylés monoéthyléniques du type



sans que nous puissions encore préciser si la double liaison est exo ou endocyclique.

En ce qui concerne le diolester (III), préparé à partir de la triméthyl-3.3.5 cyclohexanone, il subsiste une ambiguïté sur la position des substituants méthyle du premier cycle :



Les constantes des divers composés obtenus et, le cas échéant, la position et l'intensité de leurs bandes d'absorption dans l'ultraviolet, sont rassemblées ci-dessous.

1° Esters β, δ-dihydroxylés. — (*Hydroxy*-1′ *cyclopentyl*-2 *hydroxy*-1)-*cyclopentylacétate de tertiobutyle*, $C_{16}H_{28}O_4$ (I) : Aiguilles blanches; F 95° (alcool absolu); Rdt 50 %.

(*Hydroxy*-1′ *cyclohexyl*-2 *hydroxy*-1)-*cyclohexylacétate de tertiobutyle*, $C_{18}H_{32}O_4$ (II) : Aiguilles blanches; F 112-113° (alcool absolu); Rdt 62 %; composé déjà décrit par l'un de nous ([2]).

(*Hydroxy*-1′ *triméthyl*-3′.3′.5′ *cyclohexyl*-2 *hydroxy*-1 *triméthyl*-3.3.5 *ou* -3.5.5)-*cyclohexylacétate de tertiobutyle*, $C_{24}H_{44}O_4$ (III) : Aiguilles blanches; F 121° (alcool absolu); Rdt 4 %.

2° Esters éthyléniques. — *Cyclopentylidène acétate et cyclopentène*-1 *ylacétate de tertiobutyle*, $C_{11}H_{18}O_2$ (IV) : Liquide; $É_2$ 70-71°; d_4^{25} 0,964; n_D^{25} 1,4595; Rdt 10 %. *Spectre ultraviolet* : $\lambda_{max} = 224$ mμ, $\varepsilon = 9\,000$; mélange déjà décrit ([1]), mais dans une autre proportion.

Triméthyl-3.3.5 *cyclohexylidène acétate et triméthyl*-3.3.5 ou -3.5.5 *cyclohexène*-1 *ylacétate de tertiobutyle*, $C_{15}H_{26}O_2$ (V) : Liquide; $É_{0,7}$ 82-84°; d_4^{25} 0,918; n_D^{25} 1,4615; Rdt 55 %. *Spectre ultraviolet* : $\lambda_{max} = 223$ mμ, $\varepsilon = 12\,800$; mélange déjà décrit ([1]), mais dans une autre proportion.

Triméthyl-3.5.5 *cyclohexène*-2 *ylidène acétate et, éventuellement, triméthyl*-3.3.5 *cyclohexadiène*-1.5 *ylacétate de tertiobutyle*, $C_{15}H_{24}O_2$ (VI) : Liquide; $É_{1,5}$ 94-95°; d_4^{25} 0,946; n_D^{25} 1,4870; Rdt 40 %. *Spectre ultraviolet* : $\lambda_{max} = 275$ mμ, $\varepsilon = 15\,500$.

3° ACIDES β-HYDROXYLÉS ÉTHYLÉNIQUES. — *Acide (cyclopentylidène-2 hydroxy-1)-cyclopentylacétique ou (cyclopentène-1′ yl-2 hydroxy-1)-cyclopentylacétique*, $C_{12}H_{18}O_3$ (VII) : Liquide ambré très visqueux; $É_2$ 168-170°; d_4^{25} 1,089; n_D^{25} 1,5032; Rdt 50 %.

Acide (cyclohexylidène-2 hydroxy-1)-cyclohexylacétique ou (cyclohexène-1′ yl-2 hydroxy-1)-cyclohexylacétique, $C_{14}H_{22}O_3$ (VIII) : Aiguilles blanches; F 125° (alcool absolu); Rdt 70 %.

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) Y. MARONI-BARNAUD, P. MARONI et M. PERRY, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2599.

(2) Y. MARONI-BARNAUD, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 583.

(Faculté des Sciences, Chimie Organique, 38, rue des Trente-Six-Ponts, Toulouse.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une méthode de préparation du nonadécanedioïque*-1,19. Note (*) de M. **René Clément**, présentée par M. Georges Champetier.

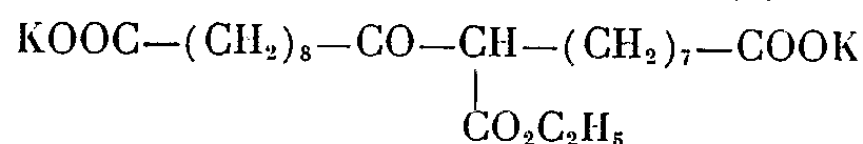
La condensation du sel de potassium du sébacate acide d'éthyle en présence d'éthylate et d'hydrure de sodium permet d'obtenir un β-cétoester dioïque, qui après saponification et réduction, conduit au nonadécanedioïque.

Les méthodes classiques de condensation β-cétonique de Claisen ne sont applicables qu'aux esters inférieurs de la série aliphatique. Nous avons précédemment exposé (1) une méthode qui a permis d'étendre considérablement le champ d'utilisation de cette réaction. L'éthylate de sodium est toujours l'agent de condensation, mais l'adjonction d'hydrure de sodium facilite grandement la réaction par destruction de l'alcool formé. Dans le domaine particulier des diesters aliphatiques, il a été possible de cette façon, d'obtenir avec le sébacate de diéthyle des polycondensats de poids moléculaires supérieurs à 1 000, la condensation s'effectuant à partir de chacun des motifs esters sans observer de réaction de cyclisation (2). La saponification de ces polyesters β-cétoniques conduit à des polycétones linéaires α, ω dicarboxyliques. La réduction des groupes carbonylés conduit à un mélange de diacides α, ω dont le poids moléculaire atteint 1 000.

Dans l'intention de limiter la condensation à deux motifs monomères, nous avons pensé utiliser la même réaction de condensation, en ne la faisant porter que sur une seule fonction ester dans chaque molécule; la réactivité spécifique de la seconde fonction ester a été supprimée par transformation en sel de potassium. Ce corps intermédiaire est lui-même obtenu par neutralisation exacte du sébacate acide d'éthyle; le sel résultant est ensuite employé sous forme anhydre.

Divers essais ont prouvé que la réaction ultérieure de condensation ne peut être menée à bien que si elle s'effectue sur le gel produit par ce sel dans certaines conditions au contact du xylène. La condensation a pu ainsi être réalisée dans d'excellentes conditions en opérant sur le gel facilement dispersable dans le xylène à la température de réaction.

La saponification du produit de condensation (I) :



suivie de la décarboxylation de l'acide β-cétonique, fournit le sel du céto 10-nonadécanedioïque-1,19 (II) :



Le cétoacide isolé (Rdt 73 %) a pour principales caractéristiques : F 123°,5 (litt. 117-119°,5) (3); I. A., calculé 327; trouvé 326.

Analyse : calculé %, C 66,63; H 10,01; trouvé %, C 66,40; H 10,02.

La réduction du groupement cétonique s'effectue facilement par la méthode de Clemmensen pour donner le nonadécanedioïque-1,19 (III) : $HOOC\text{-}(CH_2)_{17}\text{-}COOH$; ce corps a pour principales constantes : F 118,5-119°; I. A., calculé 340; trouvé 337.

Analyse : calculé %, C 69,47; H 11,05; trouvé %, C 69,70; H 11,00.

Les spectres d'absorption infrarouge des sels de potassium de (II) et (III) confirment les structures envisagées pour ces composés. L'utilisation des sels est indispensable pour provoquer un déplacement des bandes d'absorption relatives à la fonction carboxylée et rend la bande d'absorption située à 5,8-5,9 μ spécifique de la fonction cétonique. Cette bande, présente dans le spectre d'absorption de (II), disparaît totalement dans celui de (III), en même temps qu'apparaissent entre 7,5 et 8,5 μ une série de bandes dues à la chaîne polyméthylénique continue de (III).

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) R. Clément, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 718.

(2) R. Clément, *Peint. Pigm. Vern.*, 33, 1957, p. 711.

(3) Sauer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2444.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C.N.R.S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

PÉTROGRAPHIE. — *Étude au microscope électronique des pores intergranulaires des gangues et des roches.* Note (*) de MM. **Claude Sella** et **Georges Deicha**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

La microfractographie électronique permet d'étudier la structure fine des surfaces intergranulaires des agrégats microcristallins des roches et des gangues et d'analyser en particulier la distribution et la morphologie des pores intergranulaires dont le rôle dans les interprétations pétrogénétiques est très important.

L'étude des contacts entre les minéraux est l'une des préoccupations les plus constantes des pétrographes. La détermination des ordres de cristallisation pour les roches éruptives et celles des successions paragénétiques pour les gîtes métallifères repose en grande partie sur l'analyse des rapports stéréométriques entre les grains des agrégats considérés. Malheureusement, ces observations sont généralement réalisées sur des coupes planes, plaques minces ou sections polies, qui ne permettent pas d'observations fines de la surface même des minéraux. La microscopie électronique apparaît par contre en cette matière comme une méthode de choix.

Dans un travail précédent (1), nous avions montré comment la microfractographie électronique permettait de mettre en évidence dans le quartz toute une gamme de lacunes de cristallisation et de cavités de corrosion intragranulaires qui échappaient pour la plupart au microscope optique. En appliquant cette même technique (1) à l'étude de matériaux microcristallins, la cassure de la roche se fait dans ce cas suivant les limites entre les grains élémentaires et le microscope électronique nous a alors permis de constater que les surfaces des joints d'un agrégat minéral présentent une structure fine dont les éléments (figures de croissance ou de corrosion), de formes souvent géométriques ont des dimensions de l'ordre d'une fraction de micron et se chiffrent à plusieurs millions au millimètre carré. Par leurs dimensions et leur fréquence, ces irrégularités des surfaces de contact échappent donc presque entièrement à la microscopie ordinaire. Les observations au microscope électronique ont été faites par la *méthode de double empreinte* (acétylcellulose-carbone platine). Les reliefs sont donc inversés et les pores intergranulaires apparaissent en relief et non en creux sur les micrographies (*fig.* 1 et 2).

L'existence de pores intergranulaires n'a été que très exceptionnellement observée jusqu'ici, encore s'agissait-il de préparations spéciales (2). Cependant, on a souvent attribué au film intergranulaire (E. Wegmann), auquel participe le remplissage de ces pores, un rôle important dans les interprétations pétrogénétiques.

Nos observations montrent que l'espace libre que laissent entre eux les microcristaux d'une roche (*fig.* 1) ou d'une gangue (*fig.* 2) est délimité

par des surfaces fortement structurées dont la topographie fine évoque les phénomènes complémentaires de croissance cristalline et de corrosion, ce qui est en accord avec les idées de ceux qui font jouer à la matière comprise entre les minéraux solides un rôle actif dans la pétrogénèse. L'état physique de la matière qui remplissait les pores intergranulaires a fait l'objet de discussions multiples. Nous pensons que ce problème fondamental peut être simplifié par la comparaison entre la structure des surfaces intergranulaires étudiées au microscope électronique avec la morphologie des cavités intracristallines tant primaires que secondaires.

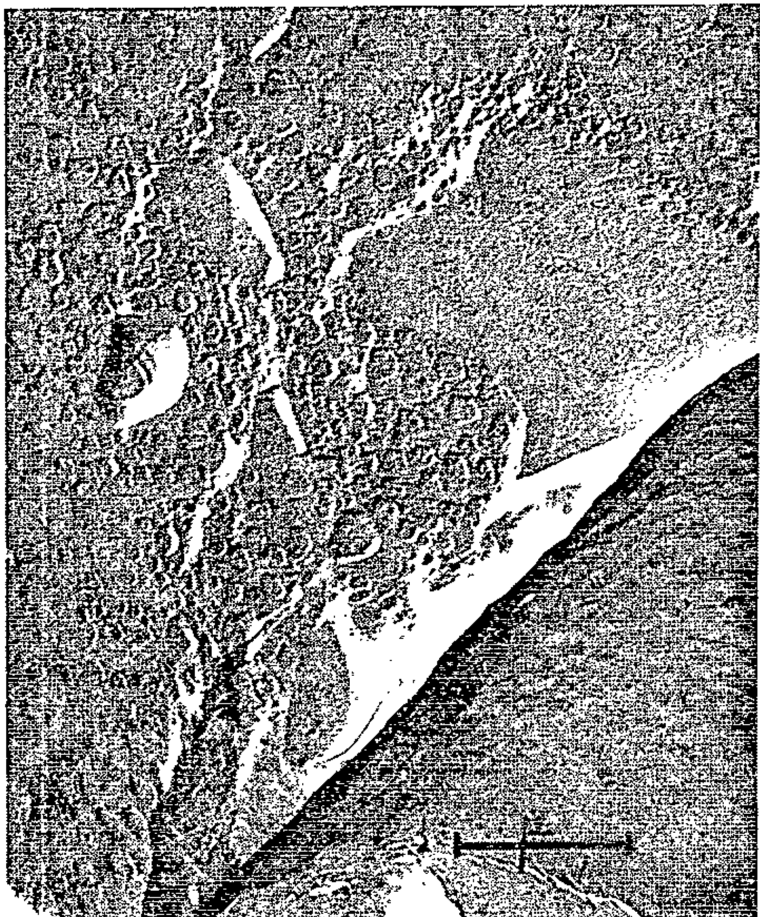


Fig. 1.



Fig. 2.

Fig. 1. — Surfaces intergranulaires dans un filon aplitique (Massif de Flamanville, Normandie).

Fig. 2. — Surfaces intergranulaires dans le quartz d'une gangue de gîte métallifère (Saint-Véran, Hautes-Alpes).

Les cavités intracristallines étant beaucoup plus étanches, la nature de leur remplissage originel, hydrothermal, pneumatolytique ou magmatique peut souvent être facilement reconnue ([3]). A l'échelle des micrographies électroniques, le relief général de la surface apparaît souvent comme très irrégulier. La figure 1 en donne un exemple. La partie supérieure de la surface de contact est relativement plane alors que la surface de la partie inférieure droite est fortement courbée. Cependant, sur l'une et l'autre de ces zones, la structure fine est semblable. Le relief général est conditionné par les variations des vitesses de croissance relatives des deux grains minéraux contigus. Ce phénomène a été bien analysé ([4]) dans le cas de cristaux macroscopiques, en particulier de quartz drusiques : on a alors affaire à des surfaces séparatives striées. Cette striation est en relation

avec les couches de croissance, la régularité de la striation permettant de juger de la régularité de croissance. Ceci ramène au problème essentiel des rapports entre les degrés du déséquilibre cristallogénétique ([5]) et les complications de l'architecture cristalline. Théoriquement, une croissance dans des conditions infiniment voisines de l'équilibre devrait fournir des cristaux dont les surfaces libres et les joints intergranulaires ne présenteraient qu'un minimum de complications. La figure 2 relative à une gangue de quartz microcristallin montre quelques surfaces intergranulaires relativement parfaites, et se rapprochant de cette idée, mais de tels joints sont rares et voisinent souvent avec des faces présentant une densité de pores pouvant atteindre plusieurs millions au millimètre carré.

Cependant, au cours d'une étude de la structure fine des joints entre minéraux d'espèces différentes, en particulier entre quartz et feldspath, nous avons pu observer, dans le cas d'une pegmatite graphique, des joints remarquablement parfaits; ceci ne saurait surprendre, puisqu'il s'agit ici d'un groupement épitaxique et que l'orientation mutuelle des cristaux de quartz et de feldspath suppose une certaine continuité de l'architecture cristallographique. Nous examinerons ultérieurement d'autres groupements cristallins naturels ou artificiels, macles, groupements à axes parallèles ainsi que les joints entre microcristaux mosaïques.

(*) Séance du 2 avril 1962.

([1]) G. Deicha et Cl. Sella, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1774 et *Colloque de la Société de Microscopie électronique*, Toulouse, 1962.

([2]) P. Collomb et G. Deicha, *Report of the Inter. geological Congress XXI Session*, Norden, 1960, port XIV, p. 37, Copenhague.

([3]) G. Deicha, *Les lacunes des cristaux et leurs inclusions fluides*, Masson, Paris, 1955.

([4]) D. P. Grigoriev, *Ontogénie des minéraux*, Gosgeoltechizdat, Moscou, 1961,

([5]) G. Deicha, *Bull. Trim. Inform. B.R.G.M.* n° 47, 1960, p. 1.

(*Laboratoire de Microscopie électronique, C.N.R.S., Bellevue, Seine-et-Oise* et *Laboratoire de Géologie structurale et appliquée Sorbonne, Paris.*)

GÉOLOGIE. — *Sur la présence de Néocomien dans la couverture sédimentaire des massifs cristallins externes dauphinois (Synclinal de Bourg-d'Oisans, Isère).* Note (*) de M. **Jean Reboul**, transmise par M. Léon Moret.

Dans une Note précédente ([1]), j'ai indiqué la présence du Jurassique supérieur à la Tête du Grand Renaud, au Sud de Bourg-d'Oisans.

J'avais noté alors ([2]), au-dessus des calcaires tithoniques bien datés par *Pseudovirgatites seorsus* Opp. in Zitt. et des Calpionelles, une série de marnes schisteuses, de calcaires marneux ou spathiques, évidemment plus jeunes, mais dont l'enneigement précoce du massif ne m'avait pas permis d'étudier le détail.

Au cours de l'été 1961, j'ai pu y découvrir quelques fossiles qui, déterminés par le Général M. Collignon, prouvent la présence indubitable de Néocomien. Par ailleurs j'ai pu procéder à un examen plus précis de la stratigraphie de ces termes supérieurs.

Surmontant la barre tithonique, on trouve une série de 100 à 120 m d'épaisseur, comprenant de bas en haut :

1. 40 m de marnes schisteuses alternant avec des calcaires marneux (*Berriasien* probable).

2. 20 à 30 m de calcaires marneux assez durs, à patine roussâtre et inclusions pyriteuses formant l'arête des « Côtes ». La partie supérieure de ce niveau a fourni *Sarasinella ambigua* Uhlig et *Sarasinella aff. campylotoxa-pexiptycha* Uhlig, du Valanginien supérieur.

3. 20 à 30 m de calcaires détritiques granuleux, en bancs réguliers de 10 à 20 cm d'épaisseur, donnant un ressaut topographique net. Ils sont très plissotés et présentent de grosses miches dures.

4. 10 m de calcaires toujours détritiques, se débitant en fines plaquettes de 2 à 3 cm d'épaisseur. En lame mince, ces calcaires montrent une microfaune de Textularidés et Rotalidés. Il existe également quelques Valvulinidés dont certains à l'état de « fantômes ». Quartz détritique abondant.

5. 10 m de calcaires marneux à débit schisteux et miches plus dures d'un calcaire homogène noir.

Les termes 3, 4 et 5 ne peuvent pour l'instant être datés avec précision. L'idée la plus naturelle est de considérer les niveaux calcaires détritiques (3-4) comme valanginien supérieur, et les calcaires marneux plus élevés (5) comme hauteriviens. Mais on pourrait aussi admettre que le terme 3 est déjà hauterivien, notamment en raison de la présence des miches, et que 4 serait un équivalent des calcaires à débris barrémiens (« sub-urgoniens ») qu'on connaît en Diois. Des recherches ultérieures permettront peut-être de préciser.

En tout cas l'existence de Néocomien dans la couverture propre de Belledonne, apporte un élément nouveau fort précieux pour l'établisse-

ment de la paléogéographie de ce secteur des Alpes. La similitude de faciès avec le Néocomien subalpin est également importante à souligner.

Il est dommage que l'absence de Nummulitique dans cette partie de la zone cristalline externe, ne permette pas de préciser davantage l'existence (probable) et la durée de l'émersion anténummulitique de ces massifs.

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2216.

(2) Résultats mentionnés dans mon *Diplôme d'Études supérieures de Géologie*, soutenu à Grenoble, le 13 septembre 1961.

(*Laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Grenoble.*)

GÉOLOGIE SOUS-MARINE. — *Observations sur le plateau continental à la suite d'une étude séismique par réfraction dans le golfe du Lion.* Note (*) de MM. **Pierre Muraour**, **Jacques Merle** et **Jean Ducrot**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Une série de mesures séismiques par réfraction a été effectuée, en janvier 1962, dans le golfe du Lion, à titre d'étude préliminaire de la structure du large plateau continental qui caractérise ce golfe. A cet effet, une coupe d'une longueur de 50 km environ et de direction Nord-Nord-Ouest - Sud-Sud-Est, a été réalisée en face de la ville de Sète (*cf.* carte ci-dessous). Cette coupe a donné lieu à deux profils successifs de 25 km environ, pour chacun desquels nous avons procédé à des tirs inverses. Deux bateaux participaient à l'opération, l'Espadon et la Winnaretta Singer, du Musée Océanographique de Monaco, chacun jouant tour à tour le rôle de bateau enregistreur et de bateau boute-feu. Pour quatre stations d'enregistrement (A, B, C, D sur la carte, où B et D sont les stations des profils inverses), 36 tirs ont été effectués, lesquels ont nécessité 500 kg d'explosifs. Un exposé détaillé des techniques employées et des résultats géophysiques sera publié, très prochainement, dans le *Bulletin du Musée Océanographique de Monaco*. Dans la présente Note, il ne sera fait état que des principaux résultats obtenus et de leur interprétation géologique.

Profil A-B. — Ce profil a permis de relever trois plans de réfraction dont les vitesses séismiques sont respectivement de 1600, 2 425 et 4 000 m/s. Le premier niveau, représenté par les sédiments meubles qui constituent le fond de la mer, a une épaisseur d'environ 150 m en A et 250 m en B. On peut rapporter, selon toute vraisemblance, cette formation aux dépôts récents et quaternaires anciens que J. Bourcart (1959) [1] a mis en évidence lors de son étude du rech Lacaze-Duthier.

Le niveau intermédiaire ($v = 2\,425$ m/s) est redevable à des sédiments semi-consolidés dont l'épaisseur est de l'ordre de 850 m en A et de 950 m en B. L'âge de ces formations est très certainement néogène. Nous rappellerons, à cet effet, que J. Bourcart (1959) a récolté, également dans le rech Lacaze-Duthier et immédiatement sous les séries quaternaires, des calcaires vindoboniens fossilifères.

Le niveau inférieur ($v = 4\,000$ m/s), profond de 1000 m en A et 1200 m en B, est constitué par des formations consolidées que nous pensons pouvoir rapporter au Secondaire dont les calcaires affleurent à Sète même (Jurassique du mont Saint-Clair).

Profil C-D. — Les enregistrements des tirs effectués pour ce profil montrent la présence de quatre plans de réfraction dont les vitesses séismiques respectives sont de 1650, 2 425 (?), 4 050 et 5 400 m/s. La couche de vitesse 2 425 m/s n'a pu être détectée que sporadiquement, l'arrivée de

l'onde se réfractant sur cette couche étant le plus souvent masquée par celle de l'onde se réfractant sur la couche calcaire et par des phénomènes secondaires (réflexions-réfractions du type G_{2A} déjà signalées par M. Ewing et ses collaborateurs, 1954) (²) que nous aurons l'occasion d'exposer plus en détail dans notre prochaine publication.

Dans ce second profil, nous noterons tout d'abord la présence d'un nouveau plan de réfraction dont la vitesse de 5 400 m/s permet de penser qu'il s'agit de granite. De plus, la profondeur de cet horizon granitique

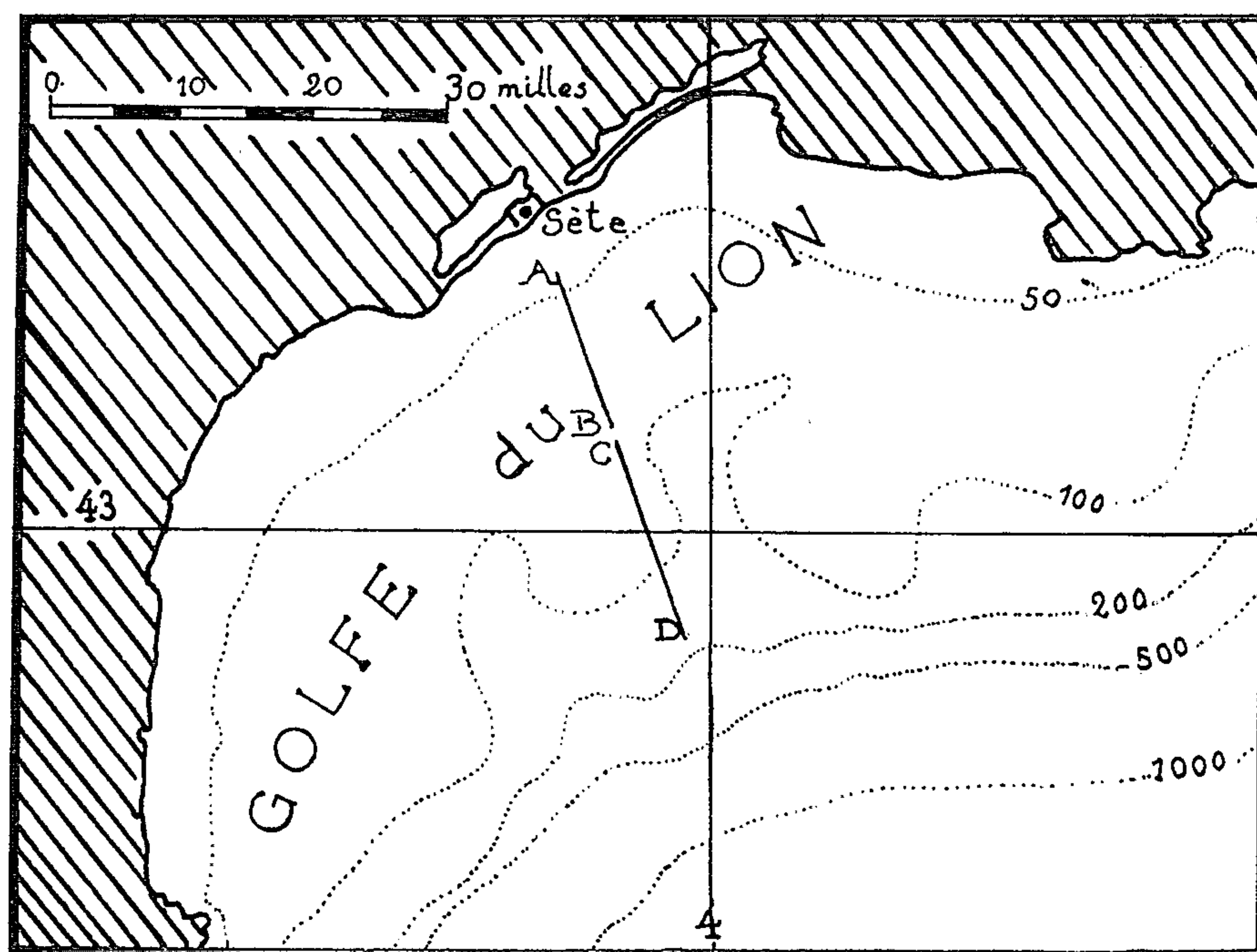


Fig. 1.
Situation géographique des profils A-B et C-D.

décroît de la station C, où elle atteint 2 500 m environ, à la station D, où elle est de 2 000 m, c'est-à-dire au fur et à mesure qu'on se rapproche de la bordure de la plate-forme continentale dont nous ne sommes plus éloignés, en D, que d'un mille environ. Il en est d'ailleurs de même pour le calcaire dont l'épaisseur passe de 1400 m en C à 1000 m en D.

Il serait certes prématuré de vouloir, à la suite de ce travail, tirer des conclusions quant à la constitution et la structure de toute la vaste plate-forme continentale du golfe du Lion. Pour ce faire, d'autres profils seront nécessaires. Nous pouvons, cependant, formuler les observations suivantes :

Les formations néogènes se présentent comme remplissant une cuvette, très ouverte, aux pentes douces (tout au moins dans le secteur étudié) et constituée par les calcaires secondaires reposant, ainsi que nous avons pu le relever dans la partie sud de notre coupe, sur le socle granitique qui

s'incline à partir de la station D, proche du rebord continental, en direction de la côte. Cette constatation permet de supposer que cet important plateau continental, exceptionnel dans le bassin Méditerranéen Occidental, est dû à la présence de cette puissante formation calcaire, elle-même redevable à la conformation du socle qui semblerait ainsi être, en quelque sorte, le squelette profond de ce large précontinent. C'est ce que d'autres profils tendront à vérifier [1].

(*) Séance du 2 avril 1962.

[1] Cette mission dans le golfe du Lion a été financée par la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique. M. le Professeur J. Bourcart nous a aidé à sa réalisation. De plus, elle a été rendue possible grâce à la collaboration du Musée Océanographique de Monaco.

[2] J. BOURCART, *Colloques internationaux du C.N.R.S.*, 83, (*La topographie et la géologie des profondeurs océaniques*), 1959.

[3] M. EWING, H. G. SUTTON et C. B. OFFICER, *Bull. Seismol. Soc. America*, 44, n° 1, 1954.

(*Laboratoire de Géophysique appliquée, Université de Montpellier.*)

GÉODYNAMIQUE. — *Modifications apportées aux courbes de thermoluminescence des roches calcaires par une pression orogénique.* Note (*) de Mlle **Micheline d'Albissin**, Mme **Giuseppina Fornaca-Rinaldi** et M. **Ezio Tongiorgi**, présentée par M. Jean Coulomb.

Des pressions de plusieurs milliers d'atmosphères appliquées au laboratoire sur des échantillons de roches calcaires font apparaître deux types de modifications dans les courbes de thermoluminescence.

Le premier type s'observe sur des échantillons pulvérisés. Dans ce cas, l'application d'une pression après pulvérisation, ou la pulvérisation elle-même, provoquent une forte augmentation de la lumière émise dans le domaine de température qui précède celui où prédomine la radiation du corps noir (pic C, *fig.* 1) ([1]).

Le deuxième type a été observé par J. H. Handin, D. V. Higgs, D. R. Lewis et P. K. Weyl ([2]), sur des éprouvettes taillées dans des monocristaux de calcite et dans des calcaires. L'effet de la pression a déterminé l'apparition d'un nouveau pic qui a pu être mis en évidence au moyen d'une irradiation artificielle. Ce pic (B, *fig.* 1) se situe entre le pic C précédemment cité et le pic A qui dépend de la dose d'irradiation naturelle reçue par l'échantillon au cours de son histoire géologique.

Les mêmes auteurs ont relié l'apparition de ce nouveau pic aux glissements engendrés à l'intérieur des cristaux par l'application de la pression.

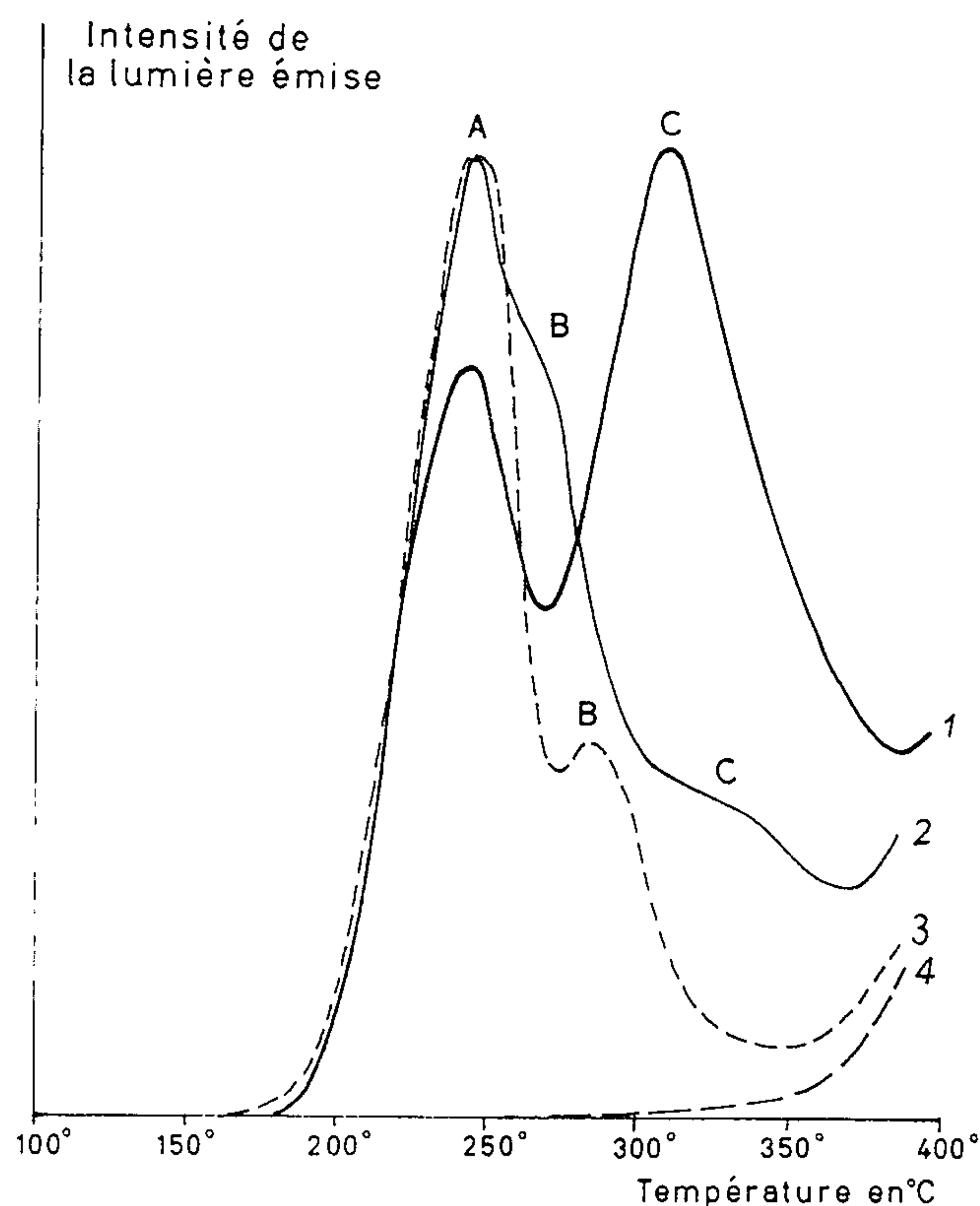
Dans le domaine de la Thermoluminescence naturelle des roches, nous avons recherché dans quelle mesure les déformations d'origine tectonique avaient pu apporter des modifications à la forme des courbes de thermoluminescence.

Dans certains échantillons, ayant tous subi des actions dynamiques intenses, nous avons observé la présence d'un pic qui, compte tenu de la différence de vitesse de chauffage et des divers moyens de lecture de la température, se situe à la même température (280°C environ) que celle observée par J. H. Handin ([2]). Au contraire, ce même pic n'a jamais été mis en évidence dans tous les échantillons non déformés que nous avons étudiés.

Le marbre de Guillestre fournit un bon exemple de l'effet produit par une déformation d'origine naturelle sur les courbes de thermoluminescence. Nous avons étudié des échantillons présentant différents degrés de déformation suivant leur lieu de prélèvement. Trois types de courbes ont été ainsi obtenus (*fig.* 1).

Avec un échantillon de marbre de Guillestre non déformé, provenant de la carrière de Guillestre, et constitué par une mosaïque régulière de microcristaux, nous avons obtenu une courbe présentant deux pics, le type C correspondant au pic de précipitation caractéristique des sédi-

ments n'ayant pas été perturbés depuis leur dépôt ([3]). Une courbe différente a été enregistrée avec du marbre de Guillestre laminé prélevé dans la vallée du Guil près du Torrent de Garnier et constitué par un litage de cristaux à extinction roulante et de microcristaux donnant à la roche une texture fluidale. Ce type d'échantillon a donné des courbes de thermoluminescence à trois pics, le pic B n'étant qu'ébauché et l'intensité du pic C étant réduite.



1. Marbre de Guillestre non déformé de la carrière de Guillestre (Hautes-Alpes).
2. Marbre de Guillestre laminé. Vallée du Guil. Niveau du torrent de Garnier.
3. Marbre de Guillestre déformé et recristallisé du Roure, zone d'Acceglio (Italie).
4. Rayonnement du corps noir.

Un troisième type de courbe a été obtenu avec du marbre de Guillestre à la fois laminé et recristallisé originaire du Roure dans la zone d'Acceglio (Italie) et formé d'une mosaïque de cristaux à extinction roulante. Nous avons enregistré en effet un pic B bien individualisé et une thermoluminescence à peu près nulle dans le domaine des températures correspondant au pic C.

L'hypothèse ([2]) selon laquelle l'apparition du pic B est attribuée à un glissement s'accorde avec le style de déformation du marbre de Guillestre dont très peu de cristaux sont maclés et dont l'importante anisotropie

optique [(4) et (5)] peut être attribuée en partie à de tels glissements. D'autre part, on doit souligner la disparition progressive du pic C en fonction de la pression et de la recristallisation.

Ainsi, les pressions orogéniques peuvent apporter d'importantes modifications à la thermoluminescence des roches calcaires dont on peut envisager l'utilisation pour l'étude des influences tectoniques subies.

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) E. J. ZELLER, *Nuclear Geology* édité par Henry Faul, John Wiley and Sons, Inc. New-York, 1954, p. 180.

(2) J. H. HANDIN, D. V. HIGGS, D. R. LEWIS et P. K. WEYL, *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 68, 1957, p. 1203.

(3) A. DEBENEDETTI, *Nuovo Cimento, Ital.*, (7), 2, 1958, p. 251.

(4) M. D'ALBISSIN, A. SAPLEVITCH et H. SAUCIER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2995.

(5) M. D'ALBISSIN et M. ROBERT, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1123.

(*Laboratoire de Géologie dynamique de la Sorbonne, Paris* et *Laboratoire de Géologie nucléaire, Pise, Italie.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Présence, dans le Miocène d'Espagne, de Mustélidés connus, à l'Est, sur les bords de la Téthys.* Note de M. **Miguel Crusafont-Pairó** et Mlle **Juana Maria Golpe**, présentée par M. Jean Piveteau.

L'un de nous (Crusafont, 1961) (1) a insisté sur le fait inédit et insoupçonné de l'existence, à l'époque miocène, de toute une série de formes vicariantes s'échelonnant le long des bords de la Téthys. Ce monde un peu à part que constituent les populations paléomammalogiques de la Péninsule ibérique avait masqué le fait aujourd'hui bien établi, d'une expansion (plutôt que d'une migration au sens strict du mot) des faunes, dans le sens de la latitude, le long de la mer intracontinentale séparant les deux vastes domaines qui, au Nord et au Sud de la Téthys, constituaient, par leurs biotopes, deux mondes assez différents.

Nous possédons des preuves de l'existence d'une faune, ou d'un ensemble de formes s'étalant de l'Est à l'Ouest, le long des rivages de la Téthys, soit sur ses bords septentrionaux soit sur ses bords méridionaux (ces derniers étant limités presque exclusivement à l'Afrique du Nord). Cette répartition ubiquiste (ce terme étant pris dans le sens d'une extension d'une extrémité à l'autre des rivages méditerranéens) se trouve confirmée au fur et à mesure que nous connaissons mieux les faunes mammalogiques d'Espagne, pendant les temps miocènes. Des formes très voisines, des espèces géographiques vicariantes se succèdent d'un côté à l'autre de la Téthys, depuis les confins asiatiques jusqu'au « finisterre » hispanique. Ce fait assez frappant, demeuré cependant méconnu jusqu'à la découverte de certains documents, nous apparaît aujourd'hui comme très logique, si l'on considère que, sous la même latitude, les faciès écologiques présentent une certaine uniformité. C'est ainsi que, peu à peu, se révèlent des types qui s'étalent le long des bords de la Téthys; parfois il nous manque des chaînons, mais cela tient vraisemblablement à l'insuffisance des documents fossiles.

La famille des Mustélidés illustre bien ce fait. Ainsi, pour le genre *Plesiogulo*, une forme très voisine de *P. brachygnathus* (Schlosser), de Chine (Zdansky, 1924) (2) a été retrouvée seulement en Espagne (Petter) (3). De cette lignée est sorti, un peu plus tard, *P. monspessulanus* Viret, du Pliocène de Montpellier. Il faut ajouter aussi *P. crassa* Teilhard, du Pontien de la Chine et de l'Inde. Dans d'autres cas, nous avons une série plus complète et plus représentative de cette répartition : par exemple, *Eomellivora* est connu en Chine, avec *E. wimani* Zdansky (1924); dans l'Inde avec *E. necrophila* et *E. tenebrarum* Pilgrim (1932); en Hongrie avec

E. hungarica Kretzoi (1942); dans le Pontien castillan avec *E. liguritor* (Crusafont et Gingsburg) [4] considéré, pour le moment, comme une nouvelle espèce géographique. C'est également le cas d'*Enhydriodon* : ce genre est connu dans l'Inde, avec *E. sivalensis* Falconer et *E. falconeri* Pilgrim (1932) [5]; à Pikermi avec *E. latipes* Pilgrim (1931) [6]; en Italie avec *E. campanii* (Meneghini); dans le Pontien de « Los Algezares » près Teruel, avec *E. lluecai* Villalta et Crusafont (1945) [7]. Cette dernière espèce a d'ailleurs été retrouvée par nous-mêmes à « Los Mansuetos » et dans le gisement classique de Concud, aux environs de Teruel, dans des niveaux pikermiens.

Cette Note apporte un nouvel exemple, très démonstratif d'une telle répartition : c'est la découverte, pour la première fois en Espagne, d'un nouveau Lutridé appartenant au genre *Sivaonyx*. Ce genre créé par Pilgrim pour *S. bathygnathus* (Lydekker), de l'Inde, qui a des représentants sur les bords méridionaux de la Téthys avec *S. aff. hessicus* Lydekker, du Wadi-Natron en Égypte, se retrouve ainsi au Nord du Bassin avec la nouvelle espèce d'Espagne. Cette forme est représentée par une carnassière supérieure en très bon état, tout à fait caractéristique et bien différente de celle d'*Enhydriodon*. La longueur de la pièce surpasse sa largeur; il y a un fort développement du protocône par comparaison avec l'hypocône; un rebord basilaire; un raccourcissement du parastyle et du métacône; une vallée interne encore assez marquée. Cette forme a été récoltée dans le gisement pontien de « Rambla de Valdecebro II », aux environs de Teruel, associée à une riche faune contenant notamment deux nouveaux *Hipparion* : *H. periafricanus* et *H. gromovæ* Villalta et Crusafont, les plus hyposdontes de l'Europe *sensu stricto* et se reliant aux formes du Maghreb. Ce *Sivaonyx* constitue une nouvelle espèce géographique par quelques caractères qui lui donnent un cachet particulier : forme plus triangulaire de la carnassière supérieure, grande hauteur du paracône, faible développement du parastyle, rebord basilaire moins marqué, etc. Nous la décrirons plus tard, en détail sous le nom spécifique de *Sivaonys lehmani* (dédiée au Professeur J.-P. Lehman, de Paris).

L'existence d'espèces coroclines, le long de la Téthys, est d'ailleurs confirmée par d'autres formes, en dehors des Carnassiers : ainsi le Suidé *Schizochœrus* Crusafont et Lavocat, découvert en Espagne (Vallésien du Vallès Penedès en Catalogne) a été retrouvé en Turquie par Ozanzoi; il faut de même souligner l'analogie des Rhinocérotidés *Plesiaceratherium* et *Dromoceratherium* Crusafont, Villalta et Truyols, de l'Espagne (Burdigalien du Vallès Penedès).

La découverte, en Espagne, du genre *Sivaonyx* vient donc renforcer le fait de l'existence d'espèces coroclines le long des bords de la Téthys, pendant le Miocène, fait qui démontre que des conditions d'habitat assez analogues existaient sur les rives Nord et Sud de la mer intracontinentale.

(1) M. CRUSAFONT, *Naissance et mort des phyla en Espagne (Mammalia). Colloques internationaux de Paléontologie*, mai 1961, Paris, Publ. Centre Nat. Rech. Scient. (sous presse).

(2) O. ZDANSKY, *Jungtertiäre Carnivoren Chinas* (*Palaeont. Sinica*, série C, 2, 1924).

(3) G. PETTER, *Contribution à l'étude des Mustélidés des bassins néogènes du Vallès-Penedès et de Catalayud-Teruel (Espagne orientale)* (*Mém. Soc. géol. Fr.*) (sous presse).

(4) M. CRUSAFONT et L. GINGSBURG, *Los Carnivoros de los Valles de Fuentiduena (Segovia, España)* (en préparation).

(5) G. E. PILGRIM, *The fossil Carnivora of India* (*Palaeont. Indica*, 18, Calcutta, 1932).

(6) G. E. PILGRIM, *Catalogue of the Pontian Carnivora of Europe* (*Brit. Mus. Nat. Hist.*, London, 1931).

(7) J. VILLALTA et M. CRUSAFONT, Enhydriodon lluecai *nov. sp.* (*Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat.*, 43, Madrid, 1945).

(*Universités de Oviedo et de Madrid.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur une formule mathématique de la loi de l'optimum de concentration nutritive.* Note de M. **Didier Bertrand**, transmise par M. Gabriel Bertrand.

Une hypothèse simple s'appuyant sur les faits expérimentaux permet de formuler mathématiquement la loi de l'optimum de concentration nutritive découverte par Gabriel Bertrand à propos des oligoéléments. Des exemples des différents types de courbes confirment l'hypothèse.

Dès 1908, Gabriel Bertrand pouvait enseigner dans son cours de Faculté des Sciences la loi expérimentale de l'optimum de concentration nutritive, qu'il avait trouvé. Les années qui suivirent, ne firent qu'étendre et confirmer cette découverte, dont les conséquences sont capitales du point de vue pratique car la connaissance de la quantité optimale d'oligoélément à mettre comme engrais est essentielle pour éviter de répandre des doses toxiques qui iraient à l'encontre du but cherché. Il est donc important de pouvoir formuler cette loi de façon à éviter la multiplication des expériences nécessaires pour en donner une bonne représentation points par points. E. A. Mitscherlich, en 1909, à propos de la nutrition minérale des végétaux, énoncait sa loi, suivant laquelle l'effet de l'engrais est d'autant plus grand que la proportion de cet engrais est plus petite. Cet énoncé conduit à une formule assez simple mais qui ne correspond pas à la réalité, la branche ascendante de la courbe n'ayant ni la forme sigmoïde donnée par l'expérience, ni de maximum. Son approximation suffit seulement pour les faibles valeurs, aussi E. A. Mitscherlich dès 1928 [1] introduisit des termes correctifs. Voulant améliorer sa formule par un moyen mathémathique artificiel et sans base physiologique, cet auteur lui fit perdre toute sa signification. De nombreuses formules furent ensuite proposées, mais aucune ne permet de rendre compte des faits.

Or, un oligoélément dynamique donné est engagé chez les êtres vivants sous forme de métalloenzymes, participant aux fonctions biochimiques, donc à la croissance. Mais d'autre part ce même élément peut intervenir de façon toxique en bloquant d'autres fonctions. On peut donc envisager qu'à tout moment il y a équilibre entre ces deux formes dont les proportions sont statistiquement régies par les lois du hasard et faire l'hypothèse que la croissance de tout ou partie de la plante en est une fonction linéaire. Tenant compte du fait que les quantités de l'élément engagées dans une cellule, ou dans un système chimique, ne sont plus utilisables par d'autres cellules, on se trouve ramené à un problème bien connu en statistique, dérivant du tirage de deux types de boules se trouvant dans une urne où l'on ne remet pas les boules tirées. La solution en est classique et doit satisfaire à $y'/y = (\alpha + x)/(\beta_i + \beta_1 x + \beta_2 x^2)$.

K. Pearson [2] a montré depuis longtemps que par la méthode des moments, il était toujours possible de trouver les valeurs des paramètres,

mais les conditions de la statistique sont très éloignées de celles de la physiologie, ou de l'agronomie, où on ne peut pas multiplier facilement les valeurs de x mais où, par contre, il est facile d'améliorer les moyennes de y, en cultivant un lot important de plantes correspondant à une valeur de x. En outre, les moments expérimentaux tirés de l'expérience agricole sont trop éloignés des moments vrais pour qu'on puisse leur appliquer la formule de Sheppard (3).

Nous allons montrer que pourtant, les cas de la physiologie végétale ou de l'agriculture, ont une solution pratique. Cette équation dont la distribution de Gauss est une solution simplifiée, possède une solution générale de la forme $y = K(x+a)^{\lambda_1}(x-b)^{\lambda_2}$, avec $-a < x < b$, que par un changement de variable on peut mettre sous la forme $y = y_m[1+(x/a_1)]^{\lambda a_1}[1-(x/a_2)^{\lambda a_2}]$, a_1 et a_2 étant les deux racines, c'est-à-dire que a_1 correspond à la dose optimale et $a_1 + a_2$ à la dose mortelle. Or en physiologie végétale a_2 est toujours assez grand par rapport à a_1 et en développant en série le terme correspondant $[1-(x/a_2)]^{\lambda a_2}$, on voit tout de suite qu'il tend vers $e^{-\lambda x}$, conduisant à l'équation $y = y_m[1+(x/a)]^{\lambda a}e^{-\lambda x}$, ou sous sa forme la plus générale solution de (I) : $y = y_m\, e^{-\lambda(x+\alpha-a)}(x+\alpha/a)^{\lambda a}$ avec $0 < x < X$ très grand. α représente les quantités de l'oligoélément restant dans le milieu de culture et utilisées, plus ce qui est déjà contenu dans les graines ou les spores mises en expérience. Il faut faire remarquer qu'on ne tient pas compte du fait mis en évidence par Gabriel Bertrand dès 1912 (4) : l'absorption de l'oligoélément ne peut être considérée comme proportionnelle à sa concentration dans le milieu que pour les faibles valeurs, ce qui limite la coïncidence de la formule et de la courbe expérimentale aux valeurs faibles et moyennes de x surtout dans le cas de forte toxicité. On peut introduire cet effet pour aboutir à une équation résoluble, mais sans intérêt pratique car seulement utile dans la zone de toxicité. Il suffit, en accord avec les expérimentateurs, de remplacer $(x+\alpha)$ par $(x+\alpha)^{\beta}$ où $\beta = 1-\varepsilon$.

Pour résoudre, il suffit de poser $u = x+\alpha$ et de faire la transformation logarithmique, soit $Ly = K + \lambda a Lu - \lambda u$, facilement résoluble par approximations successives de α, avec quatre couples de valeurs (x, y). Mais il ne faut pas oublier que les coefficients ainsi trouvés ne sont valables que pour un milieu et une plante donnés et que dans tout le domaine d'application, x doit rester facteur limitant de la croissance. Par contre, cette formule reste applicable au soufre et au magnésium et sous certaines réserves à tous les éléments en général.

Lorsque les valeurs moyennes de y risquent de trop s'écarter de la moyenne, dite théorique il faut résoudre en appliquant la méthode des moindres carrés à $Ly - Ly_i = \lambda a(Lu - Lu_i) - \lambda(u - u_i)$ où (u_i, y_i) est choisi arbitrairement, puis modifier y_i pour rendre minimale $\Sigma(y - y_{cal})^2$, ce qui n'a d'intérêt que pour montrer l'application de cette formule à des études publiées depuis longtemps.

Les quelques exemples donnés ci-après ont été choisis à la fois en raison de leur intérêt historique et du fait qu'ils représentent les différents types de courbes qu'on peut rencontrer. Le petit nombre de plantes en expérience, pour chaque lot, rend les valeurs de σ assez grandes, ainsi que l'indiquent les auteurs eux mêmes, mais la formule s'y applique quand même très bien. démontrant la validité des hypothèses faites :

Manganèse et *Aspergillus niger* (4)
(1 plante) (1912).
$y_m = 3,56$, $\alpha = 0,20$, $a = 2,268$,
$\lambda a = 0,118124$, $x_m \sim a$.

x.	y.	y_{cal}.	Écart (%).
0	1,331	1,331	0
0,5	1,490	1,54	+3,35
1	1,635	1,645	+0,6
1,25	1,700	1,682	−0,1
10	2,19	2,12	−3,3
25	2,38	2,35	−1,1
100	2,700	2,76	+2,2
1 550	3,510	3,501	−0,3
2 500	3,39	3,56	+5,1

Maïs et Soufre (5)
(3 plantes) (1923).
$y_m = 380,3$ $\alpha \sim 0$, $\lambda a = 2,5271.10^{-2}$,
$a = 21,8$, $x_m \sim a$.

x.	y.	y_{cal}.	Écart (%).
0	0,47	0,47	0
20	3,72	3,80	+2,1
50	3,98	3,76	-6
100	3,61	0	0
200	3,17	3,27	+3,05
500	2,30	2,36	+2,5
1 000	1,37	1,37	0

Bore et Maïs (6)
20 plantes (1910).
$y_m = 40,11$, $\alpha = 74$. $a = 76,58$,
$x_m = 2,58$, $\lambda a = 128,05$.

x.	y.	y_{cal}.	Écart (%).
0	37,3	37,2	0,3
1	38,0	38,0	0
5	39,0	39,0	0
10	37,7	37,7	0
50	22,8	22,8	0

Bore et Pois (6)
6 plantes (1910)
forte toxicité, culture dans terre.
$y_m = 267,5$ $\alpha = 1,6$ $a = 5,69$,
$x_m = 4,09$, $\lambda a = 0,814932$.

x.	y.	y_{cal}.	Écart (%).
0	170	170,9	0,5
1	220	220	0
5	265	265	0
10	205	205	0
15	158	148	−6,4
50	55	14,6	-

(1) *Z. Pflanzerernähr. Dung. u. Bodenk.*, A, 1, 1928, p. 273.
(2) *The grammar of science*, Londres, 1892.
(3) *Pro. London Math. Soc.*, 29; *Phil. Trans.*, A, 192, 1899, p. 101.
(4) G. Bertrand et M. Javillier, *Bull. Soc. Chim.*, 11, 1912, p. 212.
(5) L. Silberstein, *Thèse*, Paris, 1928.
(6) H. Agulhon, *Thèse*, Paris, 1910.

(*Chimie biologique, Institut Pasteur, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Mise en évidence d'un processus de transamination dans la transformation de l'acide glyoxylique par* Agaricus hortensis. Note de M. **Jean-Claude Latché**, présentée par M. Raoul Combes.

L'acide glyoxylique, sous l'influence d'enzymes présentes dans *Agaricus hortensis*, disparaît par transamination avec les acides aminés constitutifs du Champignon. La réaction conduit à la formation de glycocolle, l'alanine étant le principal donneur du groupement $-NH_2$.

Dans une publication antérieure [1], j'ai défini les conditions optimales de la transformation enzymatique de l'acide glyoxylique par le Champignon de couche. Dans cette Note, je me propose d'exposer les résultats des essais montrant qu'il s'agit d'un processus de transamination dans lequel l'acide glyoxylique joue le rôle d'accepteur du radical amino.

Le matériel végétal est constitué par de jeunes carpophores d'*Agaricus hortensis* à voile partiel adhérent et à lamelles rosées, séchés dans le vide aussitôt après la récolte en champignonnière, puis broyés. Les conditions expérimentales retenues sont les suivantes : à une macération à 4 % d'*Agaricus hortensis*, obtenue en laissant en contact au réfrigérateur pendant 1 h le matériel végétal avec la quantité calculée d'eau distillée puis en centrifugeant, on ajoute un égal volume d'une solution tamponnée de pH 8,5 de glyoxylate de sodium M/125. On agite et l'on porte le mélange au thermostat à 38° pendant 4 h. Un essai témoin réalisé parallèlement, mais ne renfermant pas de glyoxylate, permet de préciser, dans les conditions de l'expérience, la composition en acides aminés du végétal; il sert également de terme de référence.

Les opérations analytiques comportent : la détermination de la quantité de substrat disparu [2], le dosage des acides aminés à l' « amino-acide analyzer Beckman », la caractérisation des acides cétoniques résultant de la transamination, par chromatographie des 2-4-dinitrophénylhydrazones selon la technique d'Isherwood [3] modifiée. Les résultats sont rapportés à 1 g de matériel sec.

Dans les conditions retenues, 73,5 μmoles d'acide glyoxylique sont transformées enzymatiquement, soit 36,8 % de la quantité initiale du substrat.

Les acides aminés libres présents dans le carpophore et les modifications de leur teneur respective après action du Champignon sur l'acide glyoxylique figurent dans le tableau ci-après.

Les bilans sont extrêmement voisins mais on constate des différences individuelles. Dans l'essai, il apparaît 82,1 μM de glycocolle et 9,5 μM

d'ornithine, mais on assiste à une disparition d'alanine (68 μM), de sérine (11,1 μM), d'acide glutamique (7,4 μM) et des amides (asparagine + glutamine : 19 μM).

Acides aminés en μ moles.	Essai : matériel végétal + acide glyoxylique.	Essai témoin : matériel végétal + tampon.
Lysine	72,0	71,4
Arginine	46,7	48,6
Ornithine	55,5	46,0
Histidine	8,7	7,1
Glycocolle	116,3	34,2
Alanine	115,9	183,9
Valine	30,6	28,0
Leucine	25,4	25,0
Isoleucine	16,6	16,0
Phénylalanine	11,5	11,8
Sérine	33,9	45,0
Thréonine	25,2	24,0
Méthionine	2,0	2,5
Méthionines sulfoxides (*)	4,4	4,0
Cystine	3,4	3,5
Cystathionine	4,5	4,5
Tryptophane	3,2	3,6
Proline	171,2	167,5
Acide aspartique	25,2	27,6
» glutamique	91,1	98,5
» γ-aminobutyrique	113,6	119,0
Asparagine + glutamine (**)	144,5	163,5
Totaux	1 121,4	1 135,2

(*) Valeur exprimée en équivalent méthionine.
(**) Valeur exprimée en équivalent asparagine.

Les résultats relatifs aux variations des teneurs en glycocolle et en alanine sont particulièrement probants. Ils montrent que la transformation enzymatique de l'acide glyoxylique doit s'effectuer entièrement selon un processus de transamination aboutissant à la formation de glycocolle, le principal donneur de groupements aminés étant l'alanine. Ceci est vérifié par la libération d'acide pyruvique dans le milieu réactionnel.

L'acide glutamique pourrait également jouer un rôle, beaucoup moins important, cependant, de donneur de NH_2; ceci expliquerait le déficit en cet acide aminé dans l'essai par rapport au témoin. L'examen des chromatogrammes des 2.4-dinitrophénylhydrazones tendrait à en apporter une preuve supplémentaire, mais l'estimation des très faibles quantités d'acide α-cétoglutarique engendré est rendue difficile par la présence de cet acide dans le matériel végétal.

Aucune explication ne peut être actuellement fournie en ce qui concerne les faibles variations des teneurs en ornithine, sérine, asparagine+glutamine.

Un travail parallèle à celui qui vient d'être décrit a été effectué sur un matériel végétal porté au préalable 30 mn à 100°C. La disparition, par voie non enzymatique, de l'acide glyoxylique atteint dans ces conditions 62 μmoles et aucune formation de glycocolle n'a pu être décelée. L'hypothèse d'une transamination non enzymatique, émise (4) à la suite des recherches de Nakada et Weinhouse (5), doit donc être écartée dans le cas présent.

(1) J. C. LATCHÉ, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1647.
(2) R. FOSSE, A. BRUNEL et P. E. THOMAS, *Comptes rendus*, 192, 1931, p. 1615.
(3) *In* K. PEACH et M. V. TRACEY, *Modern Methods of Plant Analysis*, II, p. 539.
(4) J. C. LATCHÉ, *Thèse 3e Cycle de Physiologie végétale*, Toulouse, 1960.
(5) H. P. NAKADA et S. WEINHOUSE, *J. Biol. Chem.*, 204, 1953, p. 831.

(Laboratoire de Physiologie végétale, B. M. P. V., Faculté des Sciences, Toulouse.)

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur les formations vacuolaires de l'épiderme des feuilles de Vigne de ceps court noués et sains.* Note (*) de M. **Marcel Bosc**, présentée par M. Raoul Combes.

La fixation au Regaud met en évidence des vacuoles denses dans l'épiderme supérieur des feuilles de Vigne de ceps sains. Ces mêmes formations s'atténuent et disparaissent dans les ceps court noués. Elles jouent un rôle dans les phénomènes d'oxydoréduction et sont en rapport avec les perturbations métaboliques provoquées par le court noué.

Nos essais ont été réalisés d'octobre 1960 à novembre 1961. Ils portent sur des *Vitis vinifera* L., variété Aramon, sains et court noués.

Dès le début d'octobre 1960 nous avons retenu le fait suivant constaté sur du matériel fixé au réactif de Regaud et coloré à l'hématoxyline de Heidenhain. Les feuilles provenant de souches saines présentaient dans leur épiderme supérieur des vacuoles nombreuses (*fig.* 1), à contenu dense, assez grosses, serrées les unes contre les autres. Quelquefois, une seule vacuole fortement colorée occupait presque entièrement l'espace cellulaire épidermique. Ces mêmes éléments faisaient totalement défaut dans les feuilles court nouées de même variété (*fig.* 2) dont les cellules épidermiques apparaissaient optiquement vides.

Cette étude fut reprise dès avril 1961, comparativement sur du matériel fixé au réactif de Regaud, de Champy, de Bouin, de Bouin-Hollande, de San Felice. Les résultats que nous avons obtenus l'ont été après fixation au réactif de Champy et, de préférence, à celui de Regaud.

Au départ de la végétation les vacuoles apparaissaient aussi nombreuses dans les feuilles des souches saines que dans celles qui appartiennent à un cep court noué. Ce n'est que par la suite, lorsque la végétation se développe, qu'on peut observer, dans les épidermes supérieurs de feuilles court nouées des vacuoles dont le contenu devient moins dense, se réduit progressivement à quelques globules et que des cellules épidermiques paraissent vidées de leur contenu.

Dans une souche court nouée les feuilles du sommet présentent un stock vacuolaire épidermique plus dense ou des formations globulaires plus nombreuses que dans les feuilles de la base du même cep. Les essais comparatifs entre « sain » et « court noué » doivent de préférence porter sur des feuilles adultes de la base.

Une différence de même ordre quoique moins sensible et moins nette et portant sur la densité du contenu vacuolaire, peut être observée dans les feuilles du sommet et de la base provenant d'une même souche saine.

Dans l'essai suivant nous avons cherché à préciser dans quelle mesure la nutrition du cep malade pouvait retentir sur le métabolisme particulier que traduit le comportement vacuolaire épidermique. Des sarments de

vigne court noués, variété Aramon, provenant d'une vigne non taillée sont prélevés le 8 avril. Ils sont grêles, avec fasciations typiques. Les premières feuilles déjà formées accusent une dissymétrie et une panachure caractéristiques. Ces sarments sont mis dans l'eau et vivront ainsi près de trois mois sur leurs propres réserves. Après la chute de leurs premières feuilles, de nouvelles apparaissent ayant tous les caractères d'un court noué fortement accusé.

Toute formation vacuolaire épidermique est absente, dès leur apparition, contrairement à ce que nous avons observé pour des feuilles de même nature dont les ceps se développent en pleine terre.

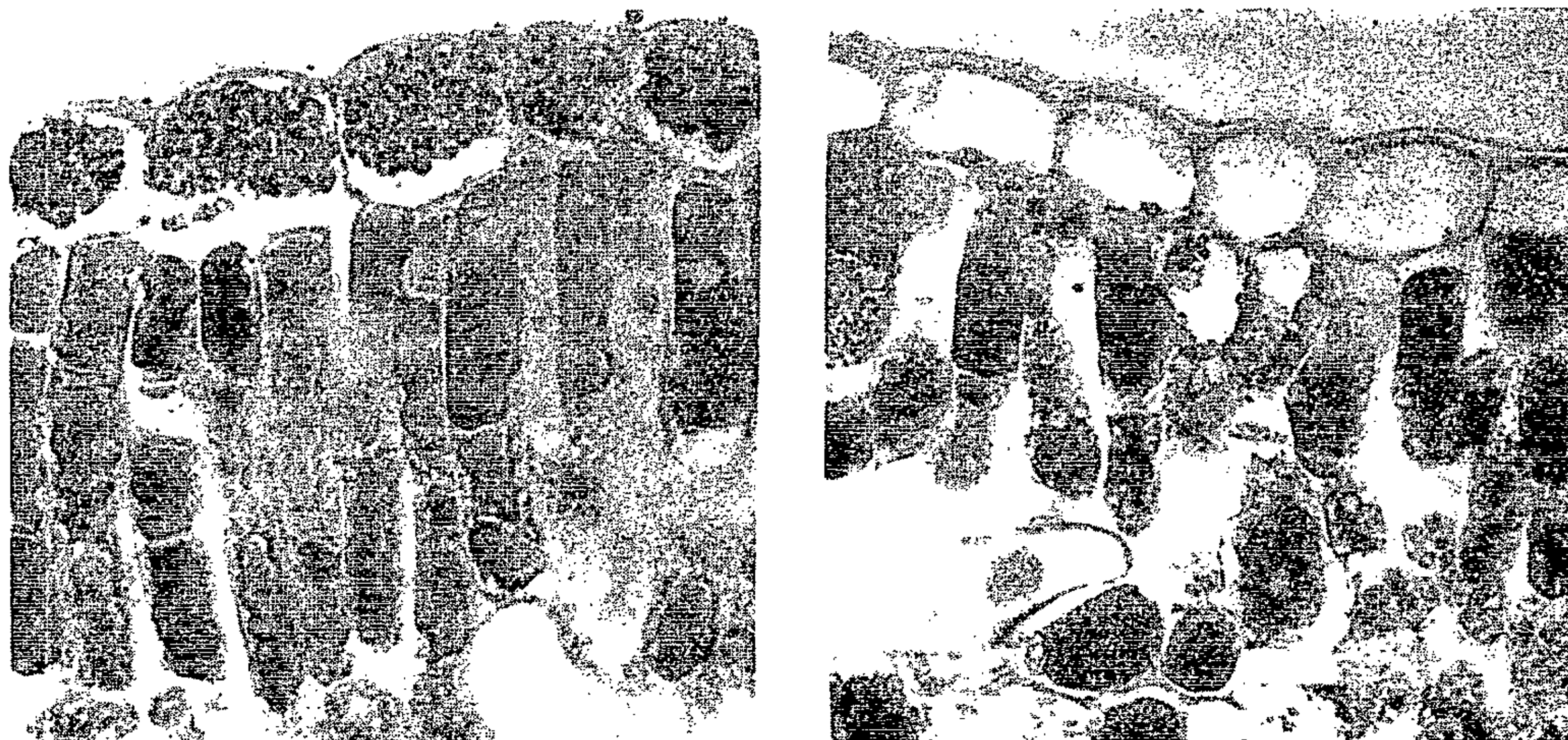


Fig. 1. — Feuille de *V. vinifera*, var. Aramon-saine.
L'épiderme supérieur renferme de nombreuses inclusions vacuolaires.
Fig. 2. — Feuille de même variété. Court nouée.
Absence de formations vacuolaires dans l'épiderme supérieur.
Fixation : Regaud. Coloration : Hématoxyline de Heidenhain.

Des feuilles de ceps non court noués, parasitées par *Plasmopara viticola* B. et C. Berl ne montrent une perturbation épidermique que dans les cellules immédiatement en contact avec le mycélium du parasite.

Des auteurs ayant signalé une atténuation des symptômes du court noué lorsque les coursons sont mis à l'obscurité nous avons, le 21 juin, recouvert en partie de papier noir des souches court nouées. Dès le 7 juillet les prélèvements effectués montrent une nette apparition du nombre et de la densité des formations vacuolaires dans des feuilles dont l'épiderme était presque totalement dépourvu de vacuoles. Dans ces essais, réalisés en pleine vigne, il n'a pu être tenu rigoureusement compte de l'influence qu'il convient d'attribuer aux conditions de température. Toutefois, les mêmes souches débarrassées de leur enveloppe le 14 juillet ont montré, le 24, une nette régression de leurs vacuoles quant au nombre des globules et à leur densité.

Un autre essai effectué le 5 octobre a apporté, dès le 11 octobre, une confirmation de ces faits.

En l'état actuel des recherches que nous poursuivons on peut penser que ces vacuoles dont le contenu est de nature phénolique jouent un rôle régulateur dans les phénomènes d'oxydoréduction. Elles traduisent par leur sensibilité, l'intensité de l'action virologique du court noué. Elles sont en rapport avec les variations du métabolisme de la souche malade. Ce métabolisme perturbé ayant un retentissement sur la nutrition [blocage des sucres au niveau des tiges et des feuilles ([1])], sur la respiration (diminution du taux des phosphatases acides et de la cystéine [([2]), ([3])], sur la fonction hormonale [accumulation du tryptophane ([3])].

En résumé, ces vacuoles paraissent constituer un test valable de la présence et de l'évolution de l'infection court nouée, ainsi que de la réaction de la plante-hôte.

(*) Séance du 2 avril 1962.

([1]) M. Bosc et G. Bénézech, *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 1168.

([2]) M. Bosc et G. Catayée, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 327.

([3]) M. Bosc et J. Berlan, *C. R. Soc. Biol.*, séance du 11 décembre 1961 (sous presse).

(*Laboratoire d'Histologie, Faculté de Médecine, Montpellier.*)

PHYTOCHIMIE. — *Sur un nouveau sesquiterpène isolé du bois de l'*Humbertia madagascariensis *Lamarck.* Note (*) de

M. **Daniel Raulais**, Mlle **Denise Billet** et M. **Charles Mentzer**,

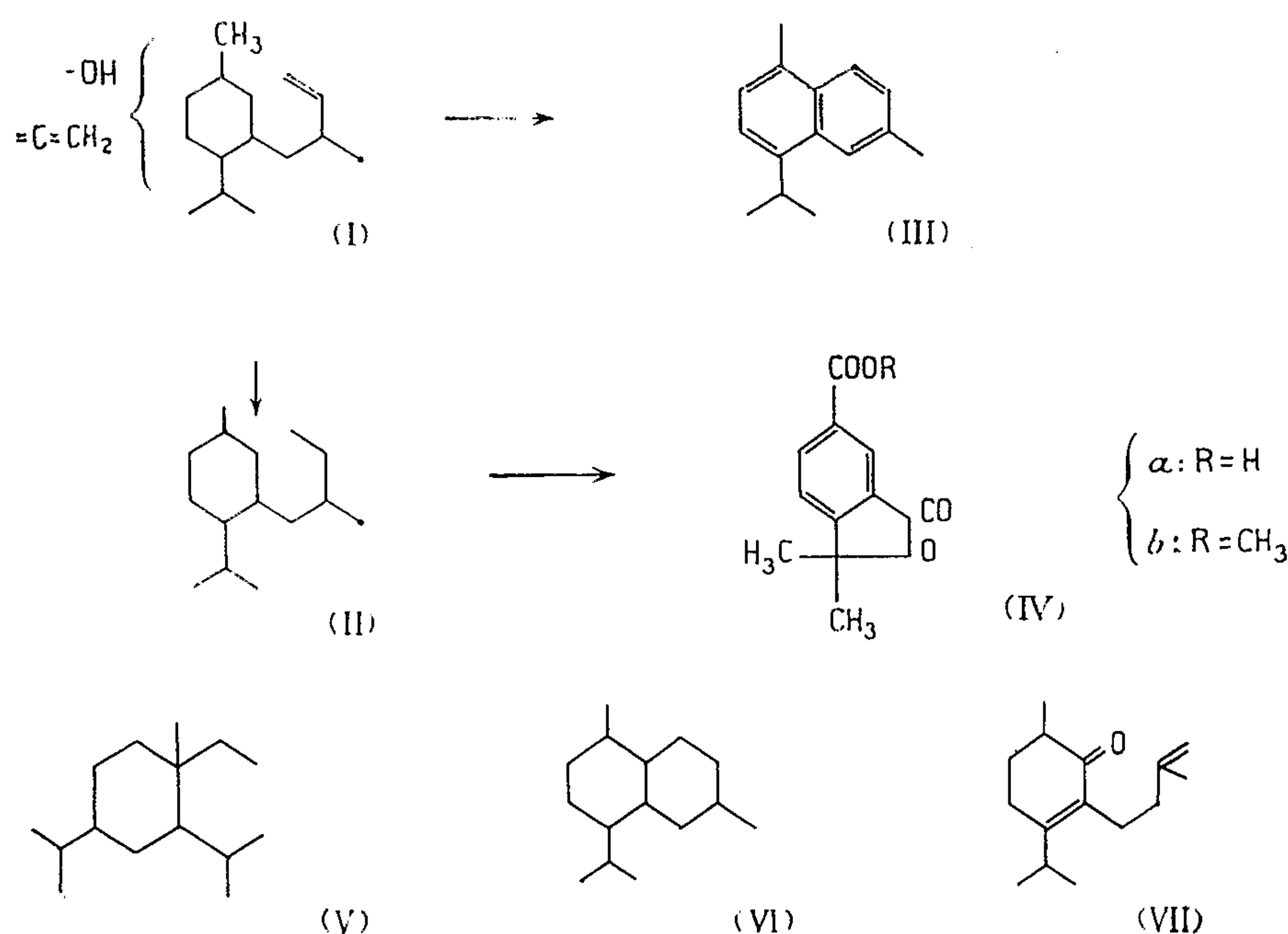
présentée par M. Roger Heim.

Le nouveau sesquiterpène dérive d'un isopentyle-3, isopropyle-4, méthyle-1 cyclohexane, auquel se rattache également la calacone isolée de l'essence d'*Acorus calamus*, et tout récemment étudiée par Sorm et ses collaborateurs.

Après élimination du lignane précédemment décrit ([1]), l'extrait éthéré du bois de l'*Humbertia madagascariensis* se présente sous forme d'un liquide visqueux aboutissant après rectification à un seul composé défini, de formule probable $C_{15}H_{26}O$ ($É_{0,3}$ 80°) et de nature sesquiterpénique. L'atome d'oxygène est inclus dans une fonction alcool tertiaire responsable de la bande infrarouge à 3 440 cm^{-1}. De nombreuses tentatives d'estérification de cet OH ont été effectuées, mais n'ont jusqu'ici abouti à aucun résultat. Par contre, la déshydratation de la molécule, appréciable même en l'absence de catalyseur, aboutit à un carbure insaturé de formule $C_{15}H_{24}$. La mesure de la réfraction moléculaire des fractions de cœur semble indiquer que la substance en question dérive d'un carbure hydroaromatique à un seul cycle, alors que la déshydrogénation au sélénium nous a permis la mise en évidence de cadalène (III) isolé sous forme de picrate et identifié par comparaison avec un échantillon authentique ([2]). Ces données apparemment contradictoires peuvent s'expliquer si l'on admet la présence, sur le noyau cyclohexane de la molécule primitive, d'une ou de deux chaînes pouvant former un cycle potentiel dont la fermeture au cours de la déshydrogénation serait alors conditionnée par la position des doubles liaisons susceptibles de se trouver ou d'apparaître dans le système pseudocyclique. Le fait qu'il existe effectivement deux liaisons éthyléniques dans le produit hydroxylé a été prouvé, à la fois par les tests chimiques (hydrogénation, décoloration du brome, ozonation, etc.), et par l'analyse spectrale infrarouge. Les données les plus importantes concernant la structure du squelette découlent des faits suivants : après déshydratation du sesquiterpène par le sulfate acide de potassium, les trois doubles liaisons sont réduites par hydrogénation catalytique en présence de platine d'Adams, et le carbure saturé ainsi obtenu est soumis à une déshydrogénation sur charbon palladié, puis à une oxydation chromique selon une technique qui avait été précédemment appliquée par Ruzicka et Van Veen ([3]) à la dégradation du zingibérène. Il apparaît ainsi un acide aromatique de formule $C_{11}H_{10}O_4$, dont l'ester méthylique s'est révélé identique à un échantillon authentique de méthylester de l'acide cannabino-lactonique (IV *b*) préparé par synthèse ([4]).

L'acide (IV *a*) correspondant n'a été que très rarement obtenu, en partant de substances naturelles. Seul un produit de transformation photochimique de la santonine ([5]) et le cannabinol ([6]) ont pu jusqu'ici être oxydés en ce composé.

D'après ces faits on peut attribuer au produit de déshydratation et de réduction du nouveau sesquiterpène la structure (II) d'un isopentyle-3, isopropyle-4, méthyl-1 cyclohexane. Ce squelette diffère de celui de l'élémane (V) et du bisabolane (VI) en ce qu'une chaîne en C_5 est greffée sur un support du type « paracymène ». Un tel squelette n'avait pas encore été signalé jusqu'ici en chimie sesquiterpénique. Il se rapproche cependant de celui de la calacone (VII), que Sorm et coll. ([7]) viennent tout récemment d'extraire de l'essence d'*Acorus calamus*.



En ce qui concerne l'emplacement de la fonction alcool tertiaire du sesquiterpène non transformé, il n'a pas pu jusqu'ici être déterminé avec certitude. Quant aux doubles liaisons de l'alcool initial, elles sont de nature méthylénique, comme nous avons pu le prouver par microozonation quantitative selon Dœuvre et Naves ([8]). L'une de ces doubles liaisons a la structure $=C=CH_2$, caractérisée par les bandes infrarouges à 3 060, 1 630 et 875 cm^{-1}; l'autre, de structure $—CH=CH_2$ (bandes à 3 060, 1 820, 1 630, 1 420, 990 et 910 cm^{-1}) peut être située provisoirement à l'extrémité de la chaîne isopentyle, seul emplacement compatible avec l'ensemble des faits observés.

La formule partielle (I) peut donc être attribuée à ce nouveau sesquiterpène que nous proposons d'appeler « Humbertiol » en raison de son

origine botanique. Sa structure définitive, actuellement à l'étude, fera l'objet de la thèse de l'un d'entre nous (9).

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) G. COMBES, Mlle D. BILLET et C. MENTZER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 2014.

(2) M. le Professeur Sorm nous a envoyé cet échantillon en même temps qu'une collection de spectres infrarouges de tous les sesquiterpènes décrits dans la littérature.

(3) L. RUZICKA et A. G. VAN VEEN, *Annales*, 143, 1929, p. 468.

(4) G. BARGELLINI, *Gazzetta*, 40, 1910, p. 74.

(5) L. FRANCESCONI et G. MAGGI, *Gazzetta*, 33, II, 1903, p. 66.

(6) R. S. CAHN, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 1342.

(7) F. SORM, V. HEROUT et J. VRKOC, *Coll. czech. comm. chem.*, 1961, p. 1343.

(8) I. DŒUVRE et Y. R. NAVES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 297.

(9) D. RAULAIS, *Thèses de Sciences physiques*, (en préparation).

(*Laboratoire de Chimie du Muséum national d'Histoire naturelle, Paris.*)

PROTOZOOLOGIE. — *Observations sur la teneur en acide désoxyribonucléique de l'appareil nucléaire du Cilié* : Paramecium caudatum *Ehr.* Note (*) de M[lle] **Janine Blanc**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Les protistologues admettent que le macronoyau de la plupart des Infusoires est hyperpolyploïde, par suite d'un processus de type endomitotique.

Depuis que Moses (1950) (¹), se basant sur le fait que le volume du macronucleus de *Paramecium caudatum* est, environ, 40 fois celui du micronoyau, a émis l'hypothèse que le premier contiendrait, environ, 40 fois plus de DNA que le second, peu d'auteurs ont essayé de déterminer les quantités d'acides nucléiques contenues respectivement dans les deux noyaux de ce Cilié. Selon Walker et Mitchison (²) (1957), mesurant l'intensité de la coloration au Feulgen par le compteur de Deeley et Walker, il y a, chez *Paramecium caudatum*, 25 à 30 fois plus de DNA dans le macronoyau que dans le micronoyau.

Le degré de polyploïdie y serait donc très faible, comparé à celui du macronoyau de *Paramecium aurelia*, pour lequel Woodard, Gelber et et Swift (³) trouvent à peu près 860 génomes.

Nous avons repris l'étude de la teneur en DNA des noyaux de *Paramecium caudatum*, par les procédés habituellement utilisés en cytophotométrie dans le visible, à l'aide du tomophotomètre de Locquin, selon une technique dont le détail sera précisé ailleurs.

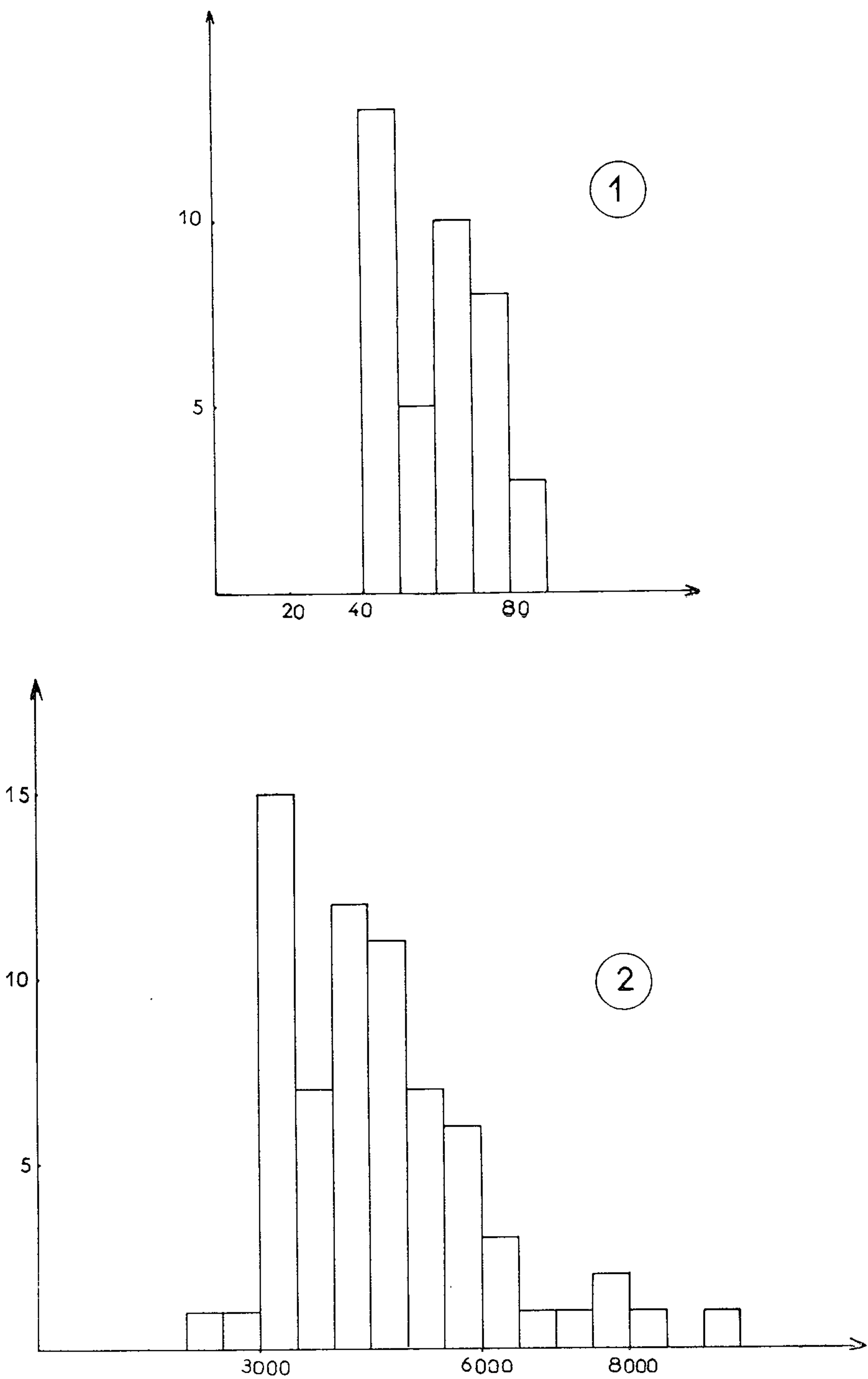
Les Ciliés proviennent d'un clone obtenu à partir d'une souche sauvage, et entretenu à 20° sur milieu au blé avec *Aerobacter aerogenes*, puis, repiqué, deux ou trois jours avant le prélèvement, dans du bouillon de laitue avec quelques gouttes de suspension bactérienne. Après centrifugation, fixation sur lames, 10 mn, aux vapeurs de formol, lavage, puis coloration au Feulgen, les Paramécies sont étudiées par photométrie.

En calculant ainsi les teneurs en DNA de chaque noyau, pour des individus pris au hasard dans la culture et se trouvant donc à toutes les périodes de l'interphase, nous obtenons une série de valeurs allant d'un minimum à un maximum deux fois plus élevé qui correspond à la fin de la duplication du DNA. Le graphique 1 représente les valeurs obtenues pour les micronuclei sur 39 Paramécies et le graphique 2 pour les macronuclei sur 69 Ciliés.

Les rapports des teneurs respectives en DNA de ces noyaux montrent que le macronoyau renferme, environ, 75 fois plus de DNA que le micronoyau.

Mais ces mesures ne donnant des résultats qu'en valeurs relatives, pour avoir une idée de la valeur absolue du contenu moyen en DNA dans

chacun des deux noyaux, nous avons soumis à l'analyse photométrique, selon le même procédé, des noyaux de rein de Rat dont le dosage chimique a permis, par ailleurs, la détermination de la teneur en DNA.



En ordonnées : le nombre de noyaux.
En abcisses : la teneur en DNA par noyau en unités arbitraires.

En considérant, d'après les résultats des divers auteurs ([4]), que cette teneur est en moyenne de 6,7 picogrammes, on déduit aisément que le micronoyau des Paramécies étudiées ici, contiendrait environ 7,8 picogrammes de DNA au moment de la télophase, alors que le macronoyau en renfermerait 580.

Nos résultats étant dissemblables à ceux de Walker et Mitchison, on peut se demander si la différence observée n'est pas liée à une différence dans la variété de Paramécie étudiée, autrement dit, s'il n'y aurait pas de variations du degré de polyploïdie dans le macronoyau des Paramécies selon leur « syngen ».

Les expériences en cours permettront de préciser ce point.

(*) Séance du 2 avril 1962.

([1]) M. J. MOSES, *J. Morphology*, 87, 1950, p. 493-526.

([2]) P. M. B. WALKER et J. M. MITCHISON, *Exp. Cell. Res.*, 13, 1957, p. 167-170.

([3]) J. WOODARD, B. GELBER et H. SWIFT, *Exp. Cell Res.*, 23, 1961, p. 258-264.

([4]) J. N. DAVIDSON, *La Biochimie des acides nucléiques*, Dunod, Paris, 1960.

(*Centre de Biologie cellulaire, Clermont-Ferrand.*)

BIOLOGIE. — *Survie et différenciation des gonades larvaires de* Galleria mellonella *en culture organotypique*. Note (*) de M. **Théodore Lender** et Mme **Jacqueline Duveau-Hagège**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Des gonades mâles et femelles de larves de fin de dernier âge de *Galleria mellonella* ont été cultivées sur milieu solide contenant une solution salée, de l'extrait d'embryon de Poulet et du sérum de Cheval. Les ovocytes subissent la phase d'accroissement et les follicules s'organisent. Les spermatocytes évoluent en spermatozoïdes.

Les auteurs qui ont cultivé des tissus d'Insectes, ont surtout cherché à obtenir une culture de tissu avec multiplication cellulaire. Des essais, peu nombreux, de cultures organotypiques ont été faits avec les disques imaginaux et les gonades. Lewis (1), Stern (2) ont cultivé des testicules. Schmidt et Williams (3) ont cultivé des spermatogonies et des spermatocytes. Ces auteurs ont obtenu la division des spermatogonies et la transformation des spermatocytes en spermatozoïdes. Hibbard (4), Trager (5) ont cultivé les ovaires d'Insectes.

Toutes ces cultures ont été faites en goutte pendante. Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'adapter la technique de culture de Wolff et Haffen (6) à la culture *in vitro* des gonades d'un Lépidoptère : *Galleria mellonella*.

Le milieu de culture a la composition suivante :

1° 2 vol d'une solution salée gélosée, contenant du tréhalose :

Eau bidistillée	1 000 ml	$MgCl_2$	1 g
KCl	5,5 g	$MgSO_4$, $7H_2O$	5,5
$CaCl_2$	0,6	NaH_2PO_4	1
		Tréhalose	1,6

Cette solution est additionnée de 1,5 % de gélose puis stérilisée.

La composition de la solution salée a été établie d'après un renseignement oral de Vago.

2° 2 vol d'un extrait d'embryons de Poulet de 9 jours, dilué de moitié avec la solution salée contenant 2 % de peptone de viande (Merck);

3° 1 vol de sérum de Cheval (Institut Pasteur, Paris). Le développement des bactéries, présentes dans le milieu intérieur des larves, est bloqué par addition d'antibiotiques (5 000 U. I. de pénicilline et 0,5 mg de streptomycine pour 25 ml de milieu de culture).

Le pH du milieu de culture est compris entre 6,5 et 6,9.

Les gonades sont prélevées sur des larves de fin de dernier âge. Une des deux gonades d'une chenille est mise en culture sur le milieu solide, l'autre est fixée et sert de témoin pour le contrôle de la différenciation. Les explants ont été maintenus en culture de 2 à 7 jours.

Résultats :

TABLEAU I.

La survie et la différenciation des explants.

	Nombre d'explants.	Survie.	%.	Différenciation.
Mâles	65	38	58	20
Femelles	65	49	77	35
TOTAL	130	87	67	55

a. La survie. — La survie est caractérisée par la conservation de la structure morphologique et histologique de la gonade et la multiplication des cellules par mitose. Certaines gonades mâles et femelles sont animées de mouvements rythmiques en culture. Dans aucun cas nous n'avons constaté de migration cellulaire.

Le milieu utilisé est plus favorable à la culture des gonades femelles que des gonades mâles. Après 7 jours de culture, les gonades des deux sexes ont l'aspect caractéristique des gonades non cultivées (*pl.* I, *fig* 1; *pl.* II, *fig.* 1). En général elles ne changent pas de taille. Tous les tissus sont conservés. Les mitoses sont abondantes dans la zone germinative, jusqu'à 32 mitoses par gonade cultivée pendant 7 jours (*pl.* II, *fig.* 2). Quelques mitoses sont visibles dans la paroi et les canaux des gonades femelles. De nombreux cystes sont en phase de méiose dans les gonades mâles. Les cellules les plus difficiles à conserver sont les spermatocytes en prophase de méiose (stade en bouquet). En général le nombre de cystes des explants est plus faible que celui des témoins. De même, si la gonade explantée contient des paquets de spermatozoïdes, après 7 jours de culture il y en a moins sauf dans une culture (*pl.* I, *fig.* 1).

b. Différenciation des gonades. — Les gonades mâles les plus jeunes contenaient des cystes au moment de l'explantation. Aucune figure de méiose n'était visible. Ces gonades ont survécu sans subir de différenciation. Dans les gonades plus âgées, dans lesquelles la méiose a débuté (*pj.* I, *fig.* 2) la différenciation continue en culture. On retrouve les deux divisions de méiose et les spermatides. La spermiogenèse se fait et des paquets de spermatozoïdes sont visibles (*pl.* I, *fig.* 3 et 4). Sur le milieu de culture qui ne contient pas d'hémolymphe d'Insectes, la méiose et la spermiogenèse

EXPLICATION DES PLANCHES.

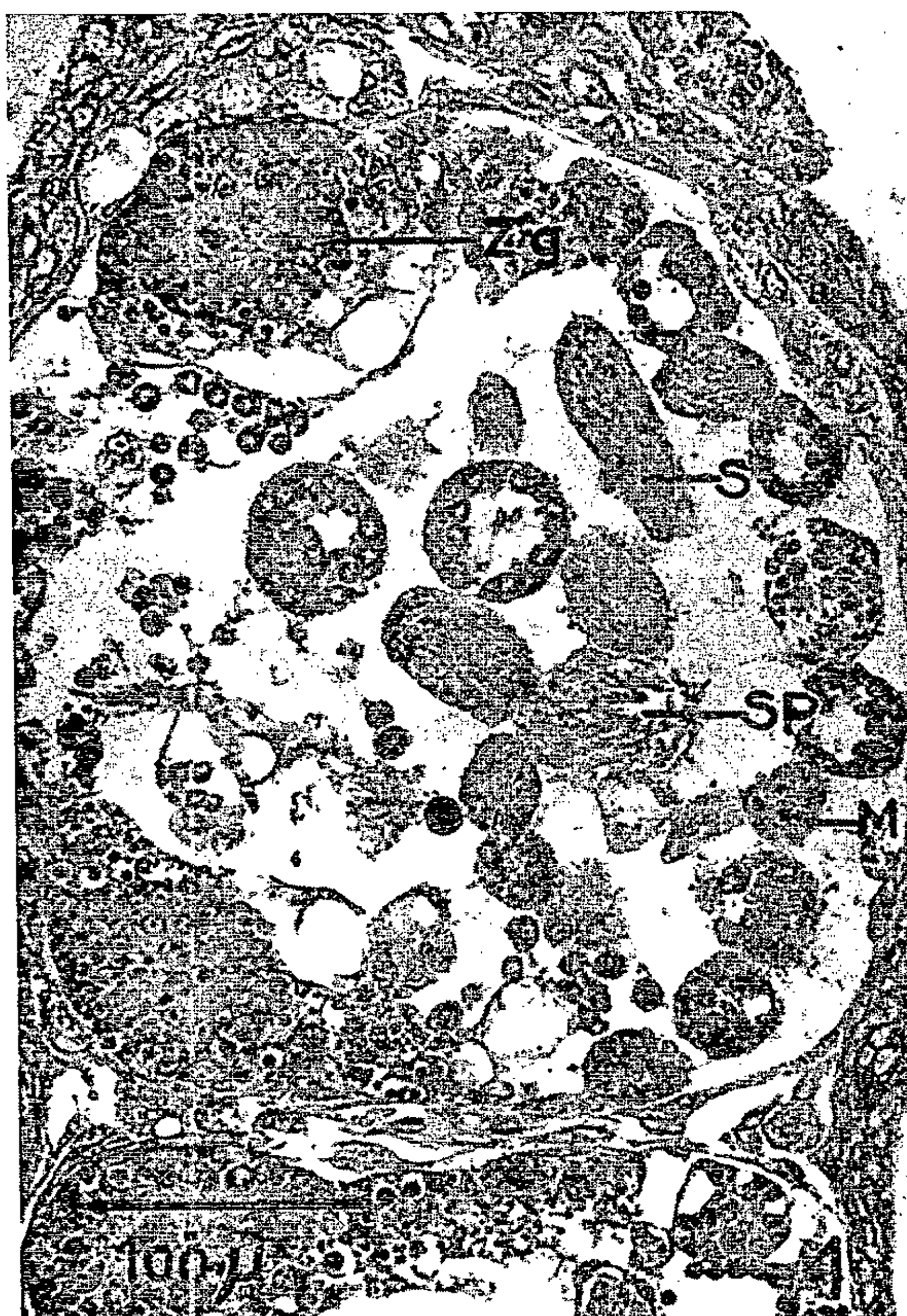
PLANCHE I.

Culture organotypique de testicules de larves de dernier âge de *Galleria mellonella*.

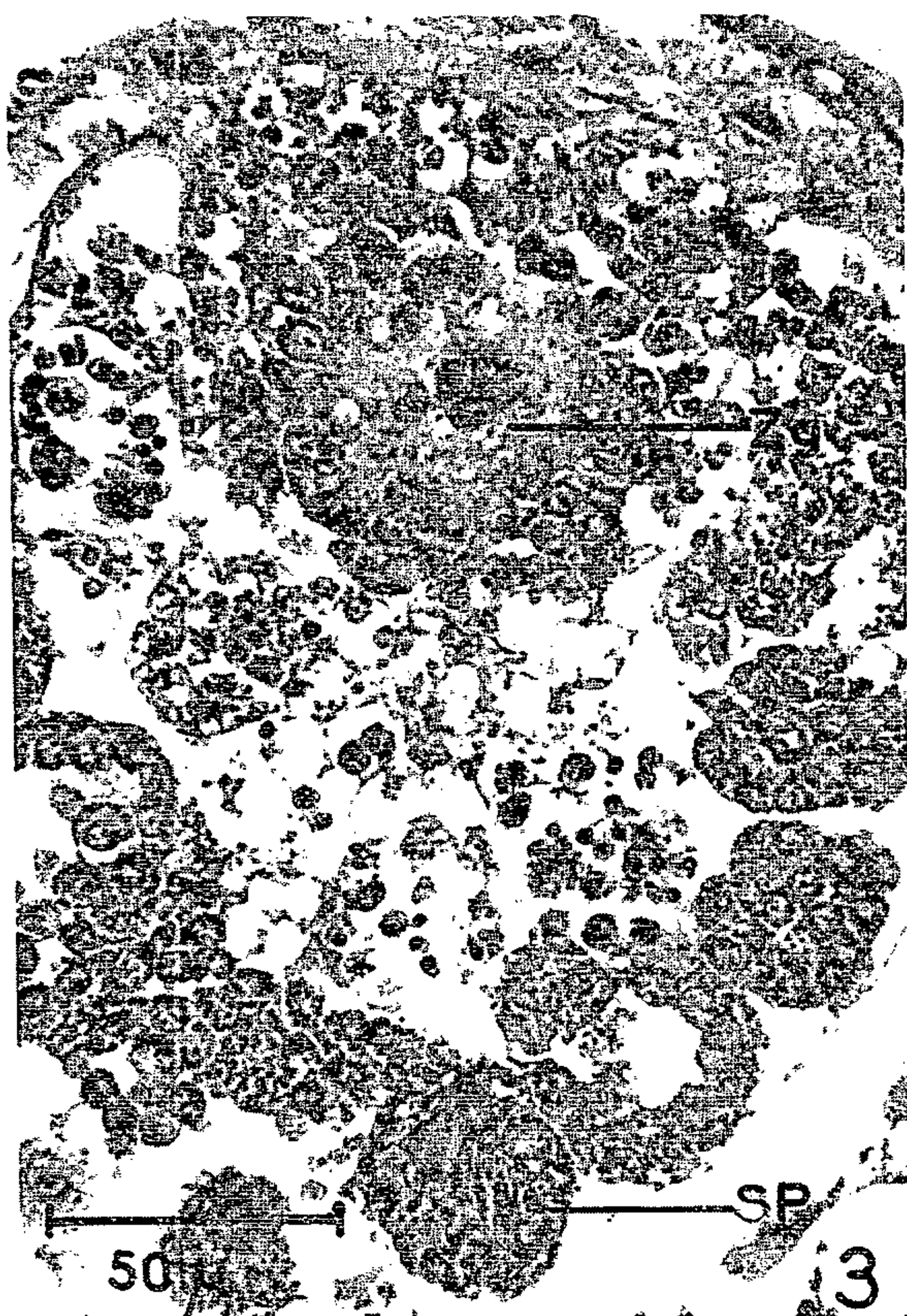
Fig. 1. — Aspect d'un testicule après 7 jours de culture. Le témoin contenait quelques paquets de spermatozoïdes.

Fig. 2. — Testicule témoin de 3 et 4.

Fig. 3 et 4. — Testicule du même individu après 3 jours de culture (différenciation des spermatozoïdes).


Zg
S
SP
M
100 µ
1


C
M
100 µ
2


Zg
SP
50 µ
3

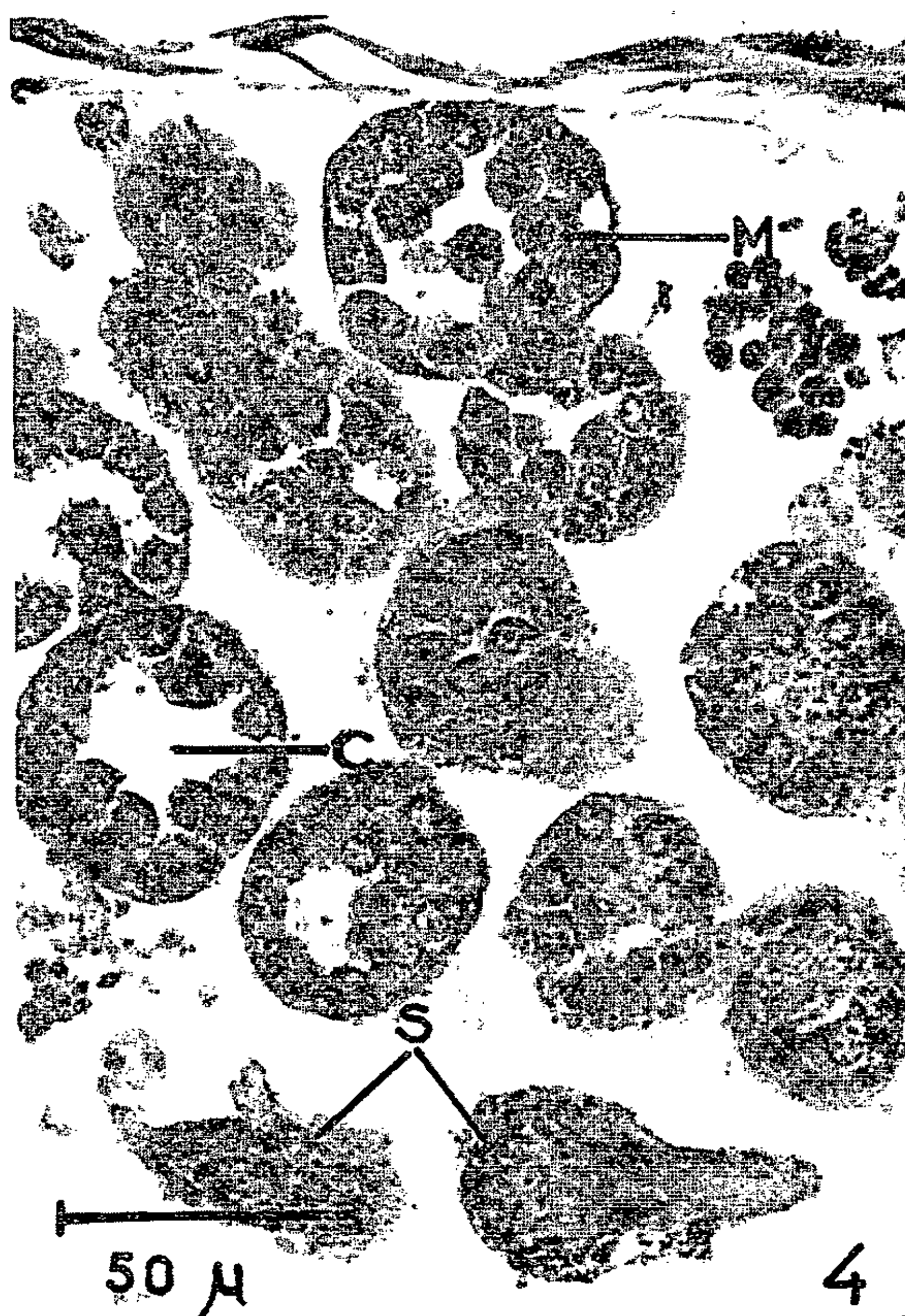
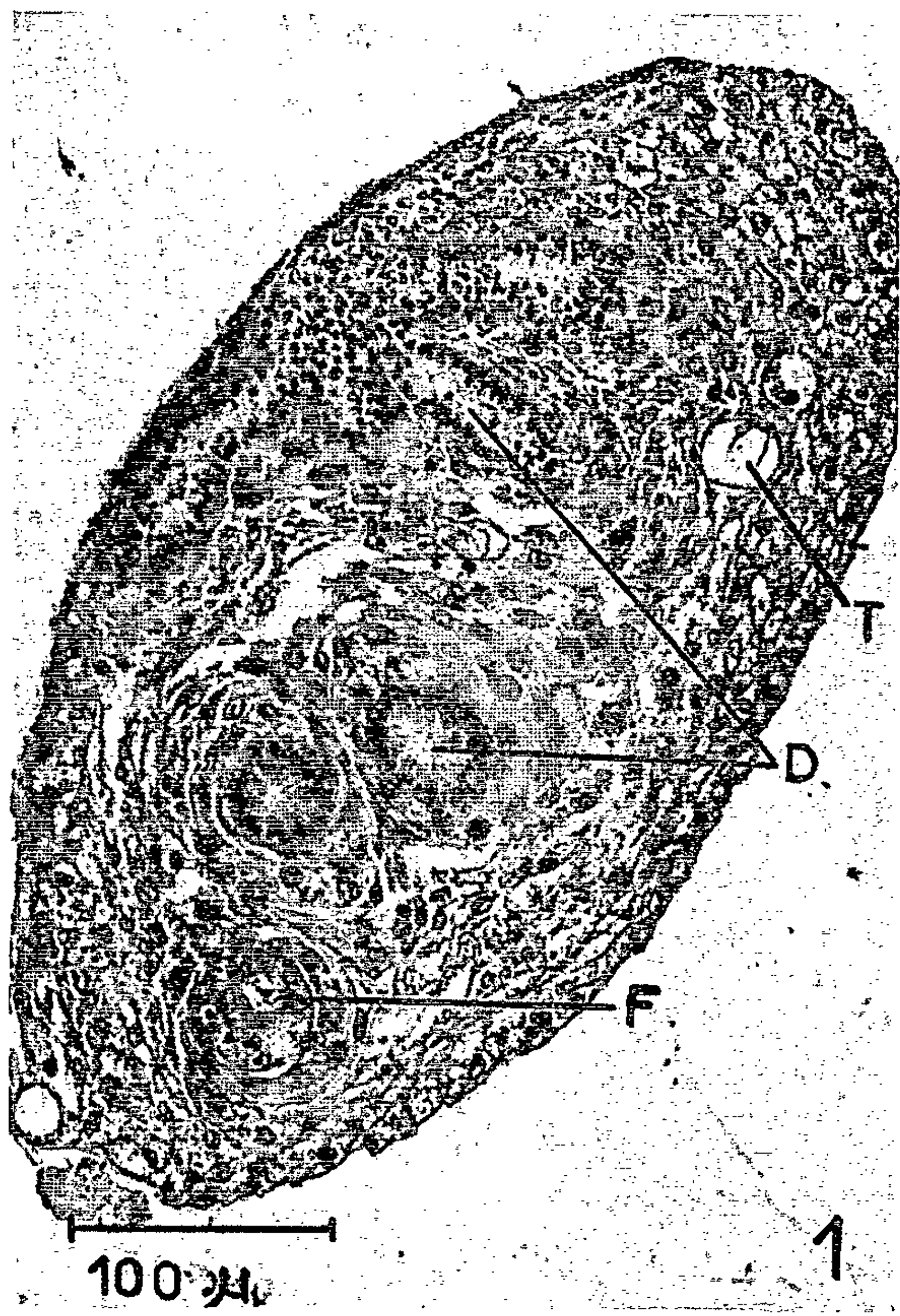
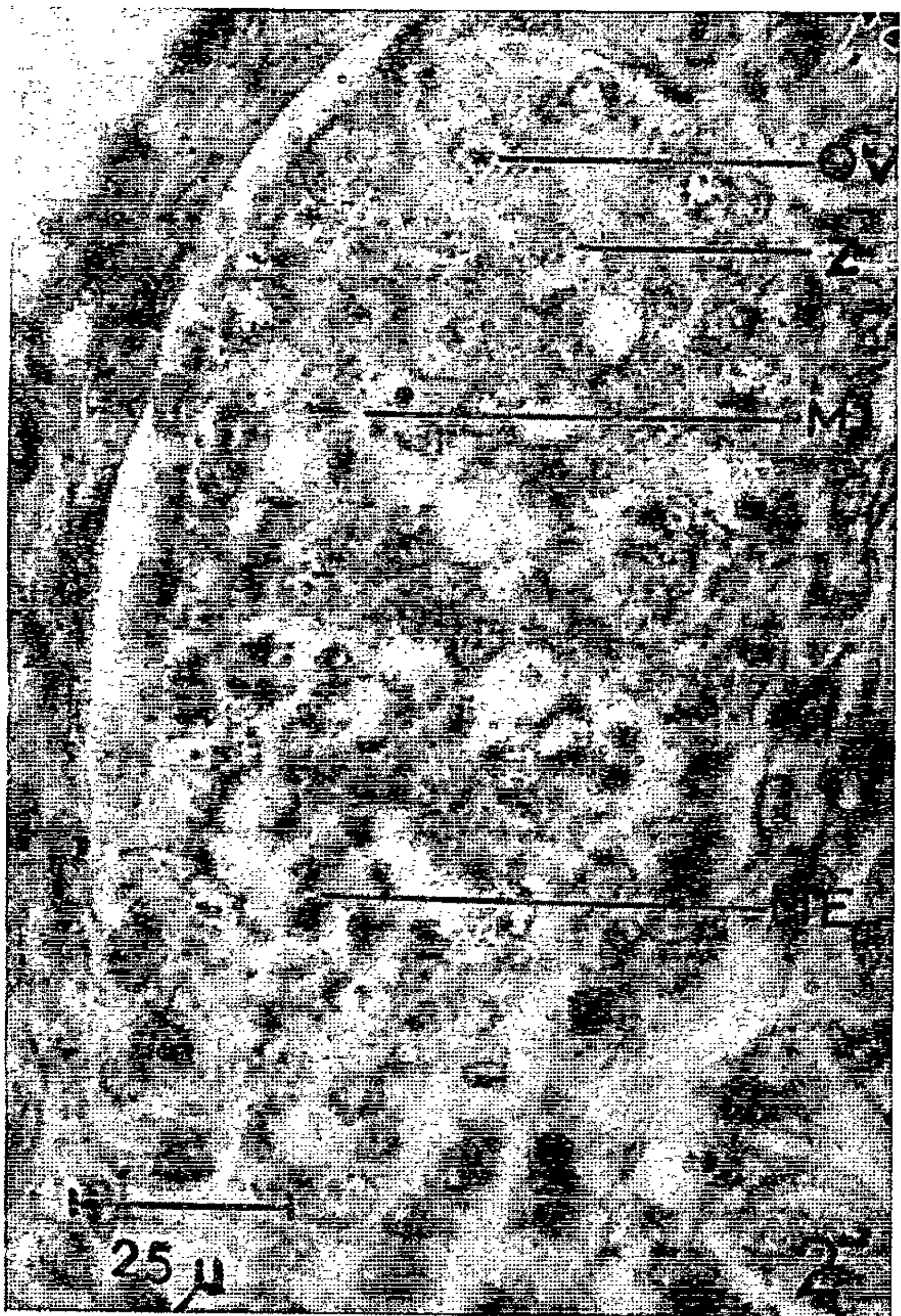

M
C
S
50 µ
4

PLANCHE II.







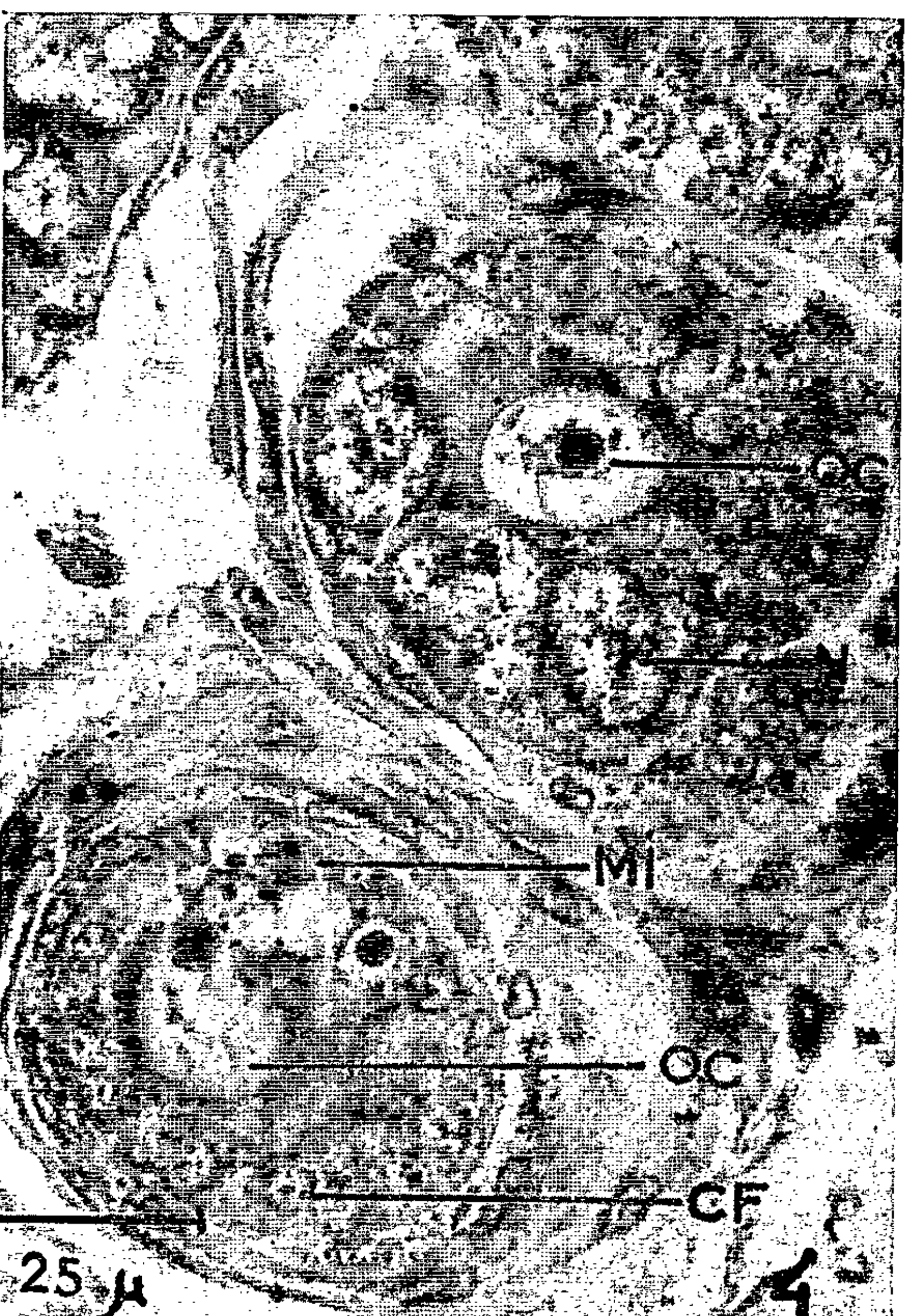


PLANCHE II.

Culture organotypique d'ovaires de larves de dernier âge de *Galleria mellonella*.
Fig. 1. — Coupe d'un ovaire cultivé 6 jours.
Fig. 2. — Aspect de la zone germinative après 6 jours de culture.
Fig. 3. — Coupe de deux ovarioles du témoin de 4.
Fig. 4. — Coupe de deux follicules dans un ovaire cultivé pendant 6 jours.
C, cyste; CF, cellule folliculaire; D, oviducte; F, follicule dans l'ovaire; M, cyste en méiose; ME, ovocytes en prophase de méiose; Mi, mitose; N, cellule nourricière; O, ovariole; OC, ovocyte en phase d'accroissement; OV, ovogonie; S, spermatozoïdes; SP, cyste en spermiogenèse; T, trachée en coupe; Z ou Zg, zone germinative.

se poursuivent donc normalement comme si la gonade évoluait dans la chenille.

Les gonades femelles les plus jeunes contenaient au moment de l'explantation la zone germinative et des ovocytes en prophase de méiose avant la phase d'accroissement (*pl.* II, *fig.* 3).

Dans les cultures qui ont duré 6 à 7 jours les ovocytes ont accompli leur phase d'accroissement; les cellules nourricières se sont différenciées, certaines sont en division. Les cellules folliculaires apparaissent et se multiplient par mitose. L'ensemble donne naissance à des follicules. Une couche de cellules folliculaires entoure un ovocyte avec une vésicule germinative et trois cellules nourricières (*pl.* II, *fig.* 4). Cette évolution se fait en 6 à 7 jours comme dans la gonade évoluant dans une chenille.

Les gonades des chenilles de dernier âge de *Galleria mellonella* poursuivent leur différenciation en culture organotypique. Quand la gonade contient des cytes de premier ordre, la spermatogenèse s'achève dans le testicule et les follicules s'organisent dans l'ovaire. Nous ne savons pas actuellement si la différenciation obtenue dans nos cultures se fait en milieu anhormonal. Car le jus d'embryon de Poulet qui est nécessaire pour la réussite des cultures pourrait contenir des substances qui favorisent cette différenciation.

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) M. R. LEWIS, *Anat. Record*, 10, 1916, p. 287-299.
(2) C. STERN, *Growth*, 4, 1940, p. 377-382.
(3) E. L. SCHMIDT et C. M. WILLIAMS, 105, 1953, p. 174-187.
(4) H. HIBBARD, *Bull. mount. Desert. Is. Biol. Lab.*, 37, 1935, p. 16-18.
(5) W. J. TRAGER, *J. Parasitol.*, 23, 1937, p. 226-227.
(6) ÉT. WOLFF et K. HAFFEN, *J. Exp. Zool.*, 119, 1952, p. 381-404.

(*Laboratoire de Biologie animale, S.P.C.N., Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *Ponte naturelle suivie d'éclosions chez* Polypterus senegalus senegalus (*Cuvier*). Note (*) de M. **Jacques Arnoult**, transmise par M. Maurice Fontaine.

Les *Polypteridæ*, représentés de nos jours, dans les seules eaux douces des régions intertropicales africaines, sont les survivants d'un groupe de Poissons apparenté aux Actinoptérygiens de la fin du Primaire et du début du Secondaire.

L'étude de ces Poissons, en raison de leurs caractères primitifs a été très développée, mais, faute de matériel, on ne possède que des données insuffisantes sur l'œuf et le développement embryonnaire.

A la fin du siècle dernier, Budgett ([1]) obtenait par fécondation artificielle les premiers stades de développement de *Polypterus senegalus* en sacrifiant sur le terrain des sujets matures ou qui lui paraissaient tels. Ses mémoires posthumes mis à jour par Kerr ([2]) constituent le seul document qu'on possède sur l'embryologie de ces Poissons.

Depuis cette époque aucune ponte naturelle ni artificielle suivie de développement n'a jamais été observée dans la nature ni obtenue en aquarium par les nombreux chercheurs qui se sont penchés sur ce problème.

Dans une Note publiée en 1961 ([3]), je signalais en aquarium une ponte de *Polypterus senegalus* provoquée par des injections d'hormone gonadotrope chorionique et non suivie du développement des œufs.

Cette année, l'un des couples de Polyptères, ramenés par moi de Haute-Volta en novembre 1959 à l'état larvaire a pondu naturellement pour la première fois le 15 mars 1962. Ce couple n'avait pas été traité l'an passé mais avait subi une laparotomie exploratrice pour vérification de l'état des organes génitaux. Une fécondation artificielle avait été tentée sans succès à cette époque.

Ce couple avait été conservé dans les conditions suivantes : un aquarium de 50 × 50 cm avec 30 cm de hauteur d'eau titrant un th. de 5; à la température moyenne de + 25°C. Le fond était constitué de sable et planté de cryptocorines; l'aération et la filtration assurées par l'air comprimé. La nourriture était composée de larves de Chironomes et de Daphnies vivantes.

Les œufs pondus spontanément en 1962 sont de petite taille (0,9 mm), sphériques et entourés d'une gangue gélatineuse; ils adhèrent aux plantes aquatiques et sont pondus isolément; le mâle nage près de sa femelle et féconde les œufs dès leur émission.

Cette ponte fut retirée avec soin et se révéla fécondée, une vingtaine d'œufs présentant quelques heures après une nette segmentation; les autres œufs au nombre d'une trentaine ne se développèrent pas et furent attaqués par des *Saprolegniæ*. La même femelle pondit les jours suivants

quelques œufs, toujours dans les heures matinales, en particulier le 20 mars où une centaine d'œufs purent être à nouveau retirés de l'aquarium.

Les différents stades de développement de l'embryon ont pu être suivis et fixés en vue d'études ultérieures, mais je poursuis l'étude d'un certain nombre de larves vivantes.

Les premières observations sur ces pontes laissent supposer qu'il s'agit d'une évolution embryonnaire proche de celle des Batraciens.

L'œuf possède un pôle animal clair entouré d'une zone riche en mélanine et le pôle végétatif est tacheté.

Le développement à la température de + 28°C, température à laquelle eut lieu la ponte, est très rapide; les stades de segmentation sont franchis en 60 h et une larve de type « informe » présentant uniquement des ébauches de branchies sort de l'œuf; elle se tient sur le flanc mais est capable de courts déplacements.

Douze heures après, l'aspect de la larve a changé, l'ensemble de la tête et du corps est devenu globuleux et prolongé par une queue, les branchies externes sont pectinées, on distingue l'ébauche des yeux et des nageoires pectorales. La bouche n'est toujours pas formée, mais on remarque deux organes adhésifs situés à la partie inférieure de la tête en dessous de chaque œil.

Au 8e jour, la larve atteint 4 mm de longueur totale, sa bouche est fonctionnelle et les yeux sont bien visibles. La nutrition semble assurée, l'alevin présentant un tube digestif bien garni (infusoires, algues microscopiques et peut-être naupli d'*Artemia*).

L'évolution de ces larves est à ce jour satisfaisante et je me propose de fournir une étude plus détaillée au terme des métamorphoses.

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) J. S. Budgett, *Trans. Zool. Sc. London*, 16, 1902, pt. 7, p. 154-177, 3 planches.

(2) Kerr, *The development of* Polypterus senegalus *Cuv.*, in *Budgett memorial volume*, Cambridge, 1907, p. 195-284, figures, planches.

(3) J. Arnoult, *Bull. Muséum Nat. Hist. nat.*, 2e série, 33, no 4, 1961, p. 391-395.

(*Laboratoire de Zoologie, Reptiles et Poissons, Muséum.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Inhibition des transformations hétéronéréidiennes par le cerveau d'espèces sans épitoquie (Nééridiens-Annélides Polychètes).* Note (*) de Mme **Yolande Boilly-Marer**, transmise par M. Louis Fage.

Les recherches expérimentales entreprises respectivement par Durchon ([1]) et Hauenschild ([2]) sur les Néréidiens ont montré que le cerveau de ces Annélides Polychètes exerçait, d'une part une action inhibitrice sur la maturation génitale des individus mâles et, d'autre part, sur les transformations hétéronéréidiennes chez les espèces qui présentent naturellement ce phénomène.

D'autre part, Hauenschild ([3]) a constaté que des cerveaux de *Platynereis massiliensis* Moquin-Tandon (espèce sans épitoquie) implantés dans le cœlome d'individus décérébrés de *Platynereis dumerilii* Audouin et M. Edwards (espèce à épitoquie) étaient capables d'inhiber une hétéronéréidation précoce.

Nous avons réalisé une expérience analogue à la précédente en pratiquant des injections de broyats de cerveaux de *Nereis diversicolor* O. F. Müller (espèce sans épitoquie) dans le cœlome d'individus décérébrés appartenant à un genre différent : *Perinereis cultrifera* Grube (espèce à épitoquie).

Techniques. — Tous les animaux ont été récoltés à Wimereux (Pas-de-Calais); les expériences ont été effectuées en dehors des périodes de reproduction naturelle.

Les prostomiums de *N. diversicolor* prélevés sur des individus mâles et femelles non anesthésiés sont broyés à l'aide d'un homogénéiseur dans de l'eau de mer stérilisée par tyndallisation. L'homogénat ainsi obtenu est amené à la concentration de 40 cerveaux par centimètre cube et conservé à — 15°C.

Trois séries expérimentales d'individus mâles de *P. cultrifera* ont été constituées :

Première série : Ablation du prostomium.

Deuxième série : Ablation du prostomium et injection intracœlomique d'eau de mer stérile.

Troisième série : Ablation du prostomium et injection intracœlomique d'homogénat de prostomium de *N. diversicolor*.

Les injections ont été effectuées tous les deux jours. Dans le cas des homogénats, chacune d'elles correspond à une dose moyenne de sept cerveaux.

Résultats. — Tous les vers ont été fixés 37 jours après l'ablation prostomiale.

A ce moment tous les individus des deux premières séries expérimentales présentent une maturité génitale et une épitoquie précoces. Il convient cependant de remarquer que des transformations hétéronéréidiennes sont

moins prononcées chez les animaux ayant reçu des injections d'eau de mer (2, *fig.* 1) que chez les *Perinereis* de la première série expérimentale (1, *fig.* 1). Ce fait est probablement dû à une perturbation des processus histogénétiques, corrélative d'une modification de la pression osmotique du cœlome.

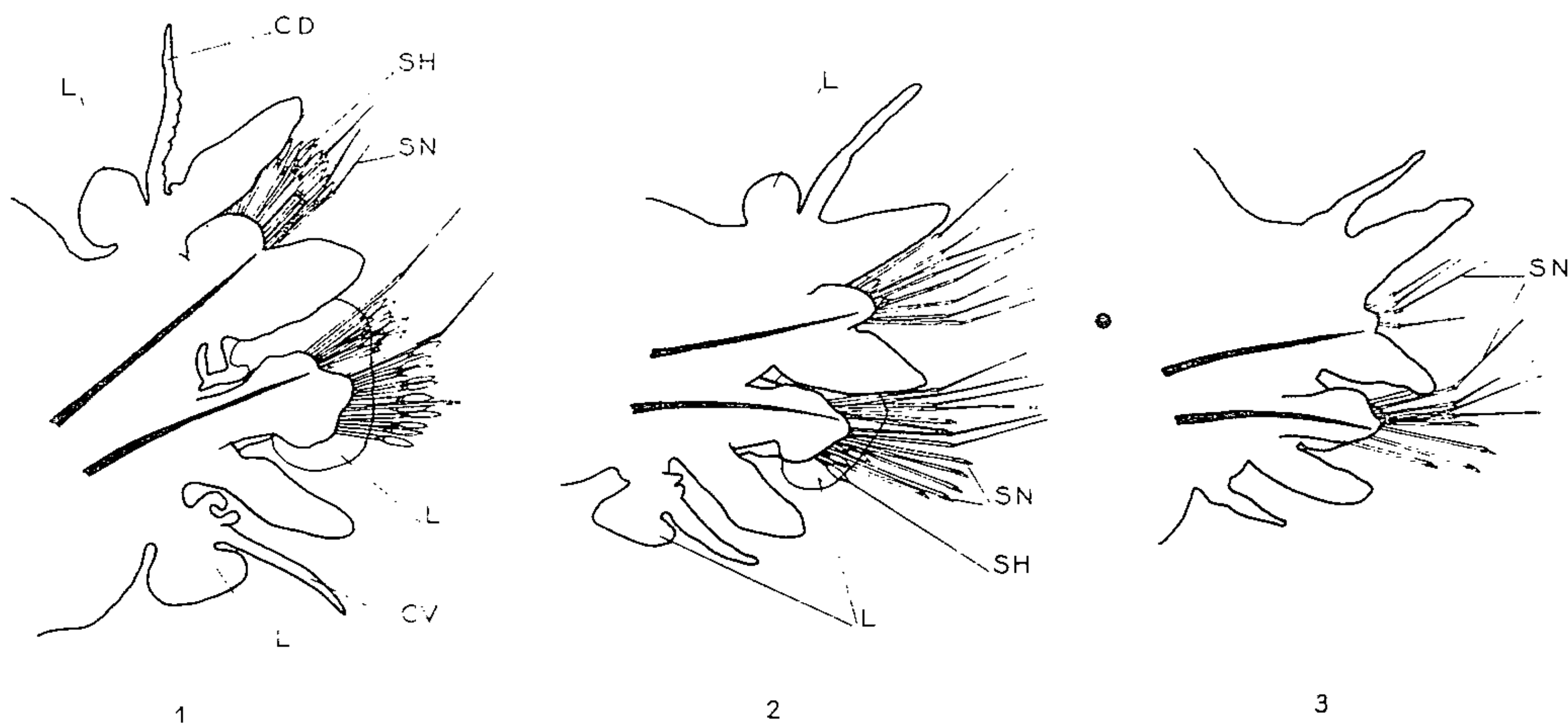


Fig. 1. — Parapodes de *Perinereis cultrifera* Grube fixés 37 jours après le début de l'expérience.
(1) Heteronereis expérimentale (ablation prostomiale).
(2) Heteronereis expérimentale (ablation prostomiale — injection d'eau de mer).
(3) Blocage de l'épitoquie expérimentale par injection de broyats de cerveaux de *Nereis diversicolor*.
Cd, cirre dorsal; Cv, cirre ventral; L, lamelles parapodiales; Sh, soies hétéronéréidiennes; Sn, soies néréidiennes.

Enfin les *P. cultrifera* ayant subi après résection prostomiale des injections d'homogénats de cerveaux de *N. diversicolor* sont restés au stade atoque (3, *fig.* 1) et leur cœlome ne renferme aucun spermatozoïde.

L'ensemble des résultats obtenus par des observations morphologiques et histologiques est groupé dans le tableau I.

	Morphologie externe.	Anatomie.	Produits génitaux.
(1) Ablation prostomiale...	Soies hétéronéréidiennes. Cirres dorsaux crénelés. Papilles pygidiales. Lamelles parapodiales	Néoformation dorsale. Muscles parapodiaux dorsaux et ventraux hétéronéréidiens. Vascularisation ventrale très développée	Spermatozoïdes
(2) Ablation prostomiale, injections répétées d'eau de mer (tous les 2 jours).........	Apparition des soies hétéronéréidiennes lamelles parapodiales	Mêmes caractéristiques pour (1) mais évolution moins avancée	Spermatozoïdes
(3) Ablation prostomiale, injections répétées d'homogénats de cerveaux (tous les 2 j)....	Type atoque	Type atoque	Spermatocytes

Conclusion. — Le fait que le cerveau de *N. diversicolor* (espèce sans épitoquie) puisse inhiber chez *P. cultrifera* la maturation génitale mâle et les transformations hétéronéréidiennes précoces montre que le cerveau de tous les Néréidiens avec ou sans épitoquie sécrète une hormone, non spécifique, capable d'agir à la fois sur le germen et le soma.

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) M. DURCHON, *Ann. Sc. nat., Zool. Bio. ani.*, 11e série, 14, 1952, p. 119-206; 18, 1956, p. 1-13 et 269-273.

(2) C. HAUENSCHILD, *Z. Naturfor.*, 11 *b*, 1956, p. 125-132.

(3) C. HAUENSCHILD, *Z. Naturfor.*, 11 *b*, 1956, p. 610-611.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences de Lille.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *L'autodifférenciation du bourgeon rhynchogène de régénération chez* Lineus ruber *Müller*. Note (*) de M. **Jacques Bierne**, présentée par M. Pierre P. Grassé.

Chez la Némerte *Lineus ruber*, le bourgeon rhynchogène de régénération, libéré dans le rhynchocœle par sections de ses insertions à la gaine de la trompe. survit activement 10 à 12 jours et peut s'autodifférencier si l'opération est pratiquée après le 12e jour qui suit sa formation.

Après ablation expérimentale ou autotomie de la trompe, les Némertes régénèrent cet organe par épimorphose. Le bourgeon rhynchogène de régénération se forme au niveau de l'attache antérieure de la trompe à la gaine et procède des épithéliums du rhynchodæum et du rhynchocœle activés dans la région d'insertion; cette double origine lui confère une structure diblastique. La chronologie du processus de régénération de la trompe, consignée par ailleurs ([1]), précise la nature et la durée des étapes de la restitution : 1° cicatrisation et activation des éléments-souches (de l'amputation au 2e jour de régénération); 2° croissance du régénérat (du 2e au 22e jour) et 3° différenciation (du 22e au 26e jour).

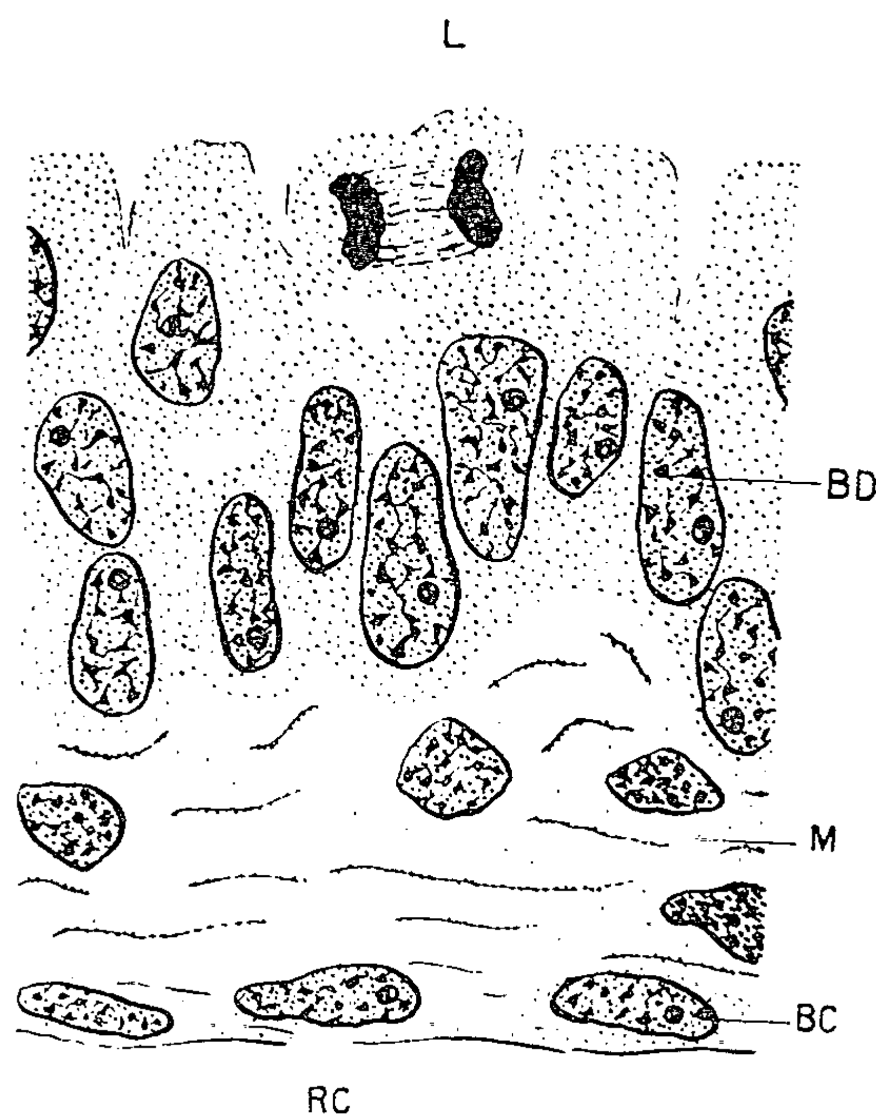


Fig. 1. — Aspect histologique du bourgeon rhynchogène sectionné 10 jours après sa formation, en survie dans le rhynchocœle durant 8 jours.

En me fondant sur la survie possible dans le rhynchocœle de la trompe autotomisée chez *Eunemertes echinoderma*, observée et précisée par M. Gontcharoff [([2]), ([3])], j'ai entrepris d'étudier le comportement du

bourgeon rhynchogène de régénération libéré dans le rhynchocœle par des sections qui suppriment ses connexions anatomiques. Les interventions, effectuées sur *Lineus ruber*, ont porté sur des régénérats âgés de 8, 10 et 12 jours. Les animaux opérés ont été par la suite fixés en vue d'étude histologique.

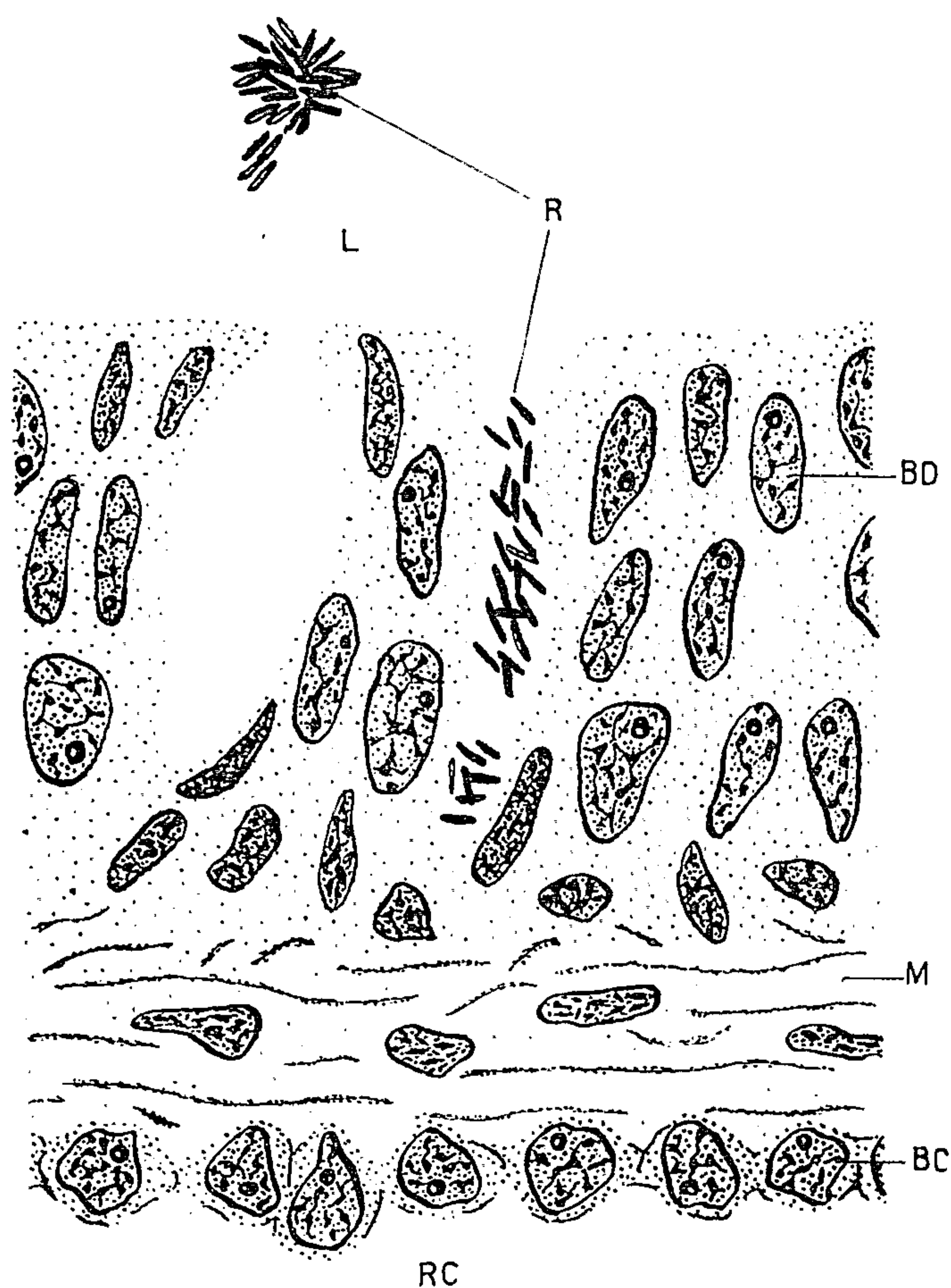


Fig. 2. — Aspect histologique du bourgeon rhynchogène sectionné 12 jours après sa formation, en survie dans le rhynchocœle durant 14 jours. BC, blastocytes rhynchocœliens; BD, blastocytes rhynchodæaux à l'origine de l'épithélium externe; L, lumière axiale du régénérat; M, musculature; R, rhabdites; RC, rhynchocœle.

La survie du bourgeon est certaine durant les 10 à 12 jours qui suivent l'opération. Les blastocytes du régénérat continuent, en effet, de développer une importante activité mitotique (*fig.* 1) qui ne disparaît qu'après le 12[e] jour de survie; et d'autre part, l'extrémité distale du bourgeon conserve la faculté de produire rapidement un faisceau de fibres musculaires qui le fixent à la paroi du rhynchocœle.

La dégénérescence, tardive, n'apparaît qu'au 20[e] jour consécutif à l'opération; on observe alors des figures de pycnose nucléaire et un envahis-

sement progressif du régénérat par les « Wanderzellen » (4), cellules pigmentées au rôle controversé, probablement phagocytaire.

Parallèlement à la survie active du bourgeon rhynchogène libéré dans la cavité rhynchocœlienne, un nouveau bourgeon se forme et se développe au niveau de l'insertion antérieure de la trompe. Aucune greffe de l'ancien bourgeon rhynchogène avec le nouveau n'a été observée pour le moment.

Les bourgeons sectionnés 8 ou 10 jours après leur formation ne se différencient pas ultérieurement, même après avoir séjourné en liberté plus de 20 jours dans le rhynchocœle; la dégénérescence affecte toujours ces bourgeons au stade indifférencié. Si l'on se réfère à la chronologie du processus de restitution normal de la trompe, on conçoit que le temps de survie est insuffisant pour permettre au régénérat d'atteindre le seuil de différenciation qui se situe ordinairement le 22e jour de régénération.

Par contre, les bourgeons sectionnés 12 jours après leur apparition présentent, après 10 à 16 jours de survie dans le rhynchocœle, des signes certains de différenciation; en particulier, l'apparition de jeunes rhabdites dans des cellules vésiculaires de l'épithélium externe néoformé et dans la lumière axiale du régénérat constitue un précieux critère (*fig.* 2). La différenciation, qualitativement établie, intéresse toutefois un nombre moindre d'éléments que celle qui s'exerce sur un régénérat témoin de même âge, non sectionné. *Ainsi, dès le 12e jour de régénération, le bourgeon rhynchogène libre, encore constitué de blastocytes, possède dans le milieu rhynchocœlien des aptitudes à la croissance et à l'autodifférenciation.*

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) *Bull. Biol. Fr. Belg.* (sous presse).

(2) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1296.

(3) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 246.

(4) M. Oxner, *Ann. Inst. Océan.*, Monaco, 1, 1910, fasc. 8.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Reims.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Preuve expérimentale de l'autodifférenciation ovarienne chez* Orchestia montagui *Audouin* (*Crustacé Amphipode*). Note (*) de Mme **Hélène Charniaux-Cotton** et M. **Thomas Ginsburger-Vogel**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chez *Orchestia montagui*, après ablation, même partielle, des glandes androgènes, les gonies du testicule évoluent en ovocytes. Ce résultat constitue la première preuve expérimentale de l' « autodifférenciation ovarienne ». Chez *O. gammarella*, après ablation totale des glandes androgènes, la spermatogenèse se poursuit. Ainsi, il apparaît que chez certaines espèces de Malacostracés, l'hormone androgène détermine les gonies en spermatogonies pour longtemps, sinon définitivement, alors que chez d'autres la détermination cesse avec la disparition de l'hormone ou simplement l'abaissement de son taux dans le sang.

La réalisation de la spermatogenèse dans l'ovaire d'*Orchestia gammarella* (Crustacé Amphipode *Talitridæ*), après la greffe d'une glande androgène chez la femelle [(1), (2), (3)], apporte la preuve qu'une gonie évolue vers la gamétogenèse mâle, quelle que soit sa constitution chromosomique, lorsqu'elle reçoit de l'hormone androgène (4).

Le problème du déterminisme de l'ovogenèse n'a pas reçu une solution aussi décisive. L'hypothèse selon laquelle une gonie évolue spontanément vers l'ovogenèse si elle ne reçoit pas d'hormone androgène — hypothèse de l' « autodifférenciation ovarienne » — a été étayée par divers arguments [(5), (6), (7)].

La preuve expérimentale et décisive de l' « autodifférenciation ovarienne » serait l'obtention de l'ovogenèse dans la gonade d'un mâle après ablation des glandes androgènes.

L'extirpation complète des glandes androgènes a été réalisée chez des mâles adultes d'*O. gammarella* (2); la spermatogenèse s'est poursuivie normalement pendant quatre mois environ, puis s'est ralentie et parfois arrêtée; mais jusqu'à présent l'ovogenèse n'a pas été observée. Peut-être conviendrait-il d'opérer sur de très jeunes individus, mais les difficultés techniques n'ont pu être surmontées. Rapportons ici une observation relative à deux mâles d'*O. gammarella* chez lesquels les glandes androgènes ont manifesté leur activité très tardivement : la gonade avait fonctionné comme ovaire avant de se transformer en testicule, ce qui est en faveur de l'hypothèse de l'autodifférenciation ovarienne.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant d'effectuer l'ablation des glandes androgènes chez un *Talitridæ* comme *Orchestia montagui* dont la gonade mâle possède une région ovarienne; c'est d'ailleurs le cas de beaucoup d'espèces de *Talitridæ* (tandis que le testicule d'*O. gammarella* ne contient jamais d'ovocytes). Dans la gonade de ces espèces, les gonies, enfermées dans un réticulum somatique, forment une zone germinative unique et longitudinale mais elles donnent naissance à de l'ovogenèse dans la région antérieure et à de la spermatogenèse dans la région posté-

rieure. Les ovocytes n'effectuent que leur première croissance : il est légitime d'attribuer, à l'hormone mâle, l'inhibition de la vitellogenèse puisque c'est le premier effet obtenu chez une femelle après la greffe d'une glande androgène.

L'un de nous ([8]) a réalisé l'ablation des glandes androgènes chez des mâles d'*O. montagui* adultes. Tous les opérés ont régénéré, après amputation, une pince de forme mâle adulte, ce qui indique la persistance de l'hormone androgène dans le sang. Les coupes histologiques montrent, en effet, que des morceaux de glandes sont restés en place. La difficulté, sinon l'impossibilité, de réaliser l'ablation complète des glandes androgènes chez *O. montagui* est probablement due à l'accolement très étroit de cette glande avec les muscles environnants.

Malgré cette ablation partielle, parmi les 50 mâles opérés et ayant survécu, 24 ont montré des modifications de leurs gonades :

— chez 14 mâles, en un point de la zone germinative du testicule, des gonies ont évolué vers l'ovogenèse. Les ovocytes forment un petit amas qui interrompt la zone de spermatocytes;

— chez 10 mâles, toutes les gonies évoluent vers l'ovogenèse et le testicule tout entier est transformé en un ovaire contenant de nombreux ovocytes. L'examen des coupes transversales montre que le nombre d'ovogonies secondaires ou d'ovocytes en début de prophase est d'une dizaine par coupe, alors que dans un ovaire normal on en compte un ou deux. Les gonies secondaires ont donc effectué un certain nombre de mitoses. Elles ont évolué ensuite vers l'ovogenèse. Les ovocytes achèvent leur première croissance mais n'effectuent pas la vitellogenèse. L'absence de vitellogenèse comme le nombre de mitoses goniales s'expliquent par la persistance d'hormone mâle dans le sang [chez *Lysmata seticaudata* ([7]) on observe également une action partielle de l'hormone mâle, limitée aux mitoses goniales].

En conclusion, l'ablation partielle des glandes androgènes, d'*O. montagui*, apporte la première preuve expérimentale de l' « autodifférenciation ovarienne » : des gonies, de constitution génétique mâle, évoluent spontanément vers l'ovogenèse, en l'absence d'une quantité suffisante d'hormone. Elle met, d'autre part, en évidence un fait important : la différence de réactivité à l'hormone androgène entre les gonies d'*O. gammarella* et celles d'*O. montagui*. Les gonies d'*O. gammarella*, lorsqu'elles ont reçu de l'hormone mâle, sont capables de donner de la spermatogenèse longtemps après la disparition de l'hormone et perdent peut-être la possibilité d'évoluer vers l'ovogenèse. Au contraire, les gonies d'*O. montagui* ont besoin d'un apport constant d'hormone, au-dessus d'un certain taux, pour poursuivre leur évolution vers la différenciation mâle. Ce fait permet de comprendre « l'hermaphrodisme rudimentaire » de la gonade mâle des *Talitridæ*. Au début de la différenciation de l'appareil génital, l'hormone androgène remonte le long du spermiducte et impose la spermatogenèse aux gonies

postérieures. Étant donné son utilisation constante, il s'établit un gradient d'action le long de la zone germinative décroissant dans le sens postéro-antérieur. Les gonies antérieures ne reçoivent pas assez d'hormone pour donner de la spermatogenèse et évoluent vers l'ovogenèse formant ainsi une région ovarienne. Les gonies des Malacostracés à hermaphrodisme protérandrique fonctionnel se comportent comme celles d'*O. montagui*, puisque lorsque les glandes androgènes disparaissent elles donnent immédiatement naissance à de l'ovogenèse (⁹). De là, rien de surprenant que, durant la phase mâle, leur gonade soit semblable à celle d'*O. montagui*.

Enfin, soulignons que les grandes différences entre les gonades des Malacostracés parasités, les unes restant des testicules normaux, les autres étant plus ou moins inversées en ovaires, s'expliquent probablement par les différences de durée de la détermination des gonies en spermatogonies.

Il y a tout lieu de croire que l'hormone androgène a la même composition chimique chez tous les Malacostracés; les différences entre la durée de la détermination des gonies en spermatogonies sont donc probablement dues aux gonies elles-mêmes (différences de perméabilité, d'équipement enzymatique, etc.); cependant, on ne peut exclure l'existence de variations de la structure chimique de l'hormone androgène avec les espèces. Pour trancher, de nouvelles expériences seront nécessaires.

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) H. Charniaux-Cotton, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 953.

(2) H. Charniaux-Cotton, *Ann. Sc. Nat.*, 19, 1957, p. 411-560.

(3) H. Charniaux-Cotton, *J. Gen. Comp. Endo.*, 1 (sous presse).

(4) L'étude de la gonade de *Lysmata seticaudata* (7), montre que l'hormone androgène contrôle la spermatogenèse en agissant au niveau des gonies primaires.

(5) H. Charniaux-Cotton, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 83, 1958, p. 314-336.

(6) H. Charniaux-Cotton, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 84, 1959, p. 105-115.

(7) H. Charniaux-Cotton, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 199.

(8) T. Ginsburger-Vogel, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1962.

(9) H. Charniaux-Cotton, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2814.

(Laboratoire de Génétique évolutive et de Biométrie du C.N.R.S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *La greffe bréphoplastique de tissu cérébral sous la capsule du rein chez la Souris.* Note (*) de M. **Raoul-Michel May** et Mlle **Marie-Claude Barrès**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

En dehors des transplantations intracérébrales de cortex faites par Dunn (1) chez des ratons, toutes les greffes bréphoplastiques de ce tissu obtenues par l'un de nous (2) ou par Chatagnon (3) l'ont été dans la chambre antérieure de l'œil de Rats ou de Souris, site très favorable. Nous avons voulu voir si les cellules cérébrales, particulièrement fragiles, pouvaient s'adapter à un autre site de l'organisme, et, dans l'affirmative, à partir de quel moment de leur développement elles pouvaient le faire.

Nous avons greffé sous la capsule du rein de Souris albinos (Swiss) adultes, des deux sexes, du tissu cérébral provenant d'embryons de race isologue, depuis le 10e jour de gestation jusqu'à un jour après la naissance.

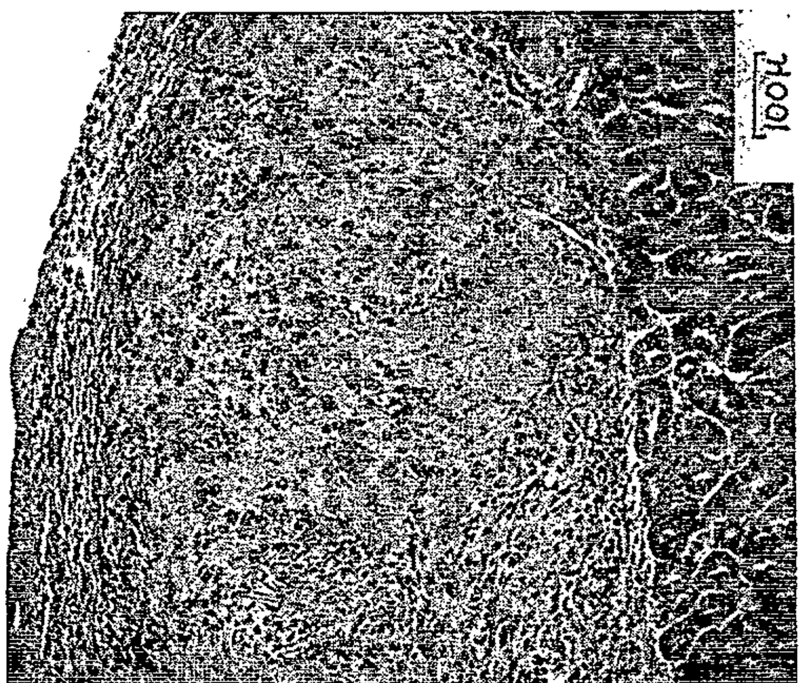


Fig. 1. — Greffon cérébral d'embryon de 11 jours de gestation, 20 jours après sa transplantation; capsule *à gauche*, greffon *au centre*, rein *à droite*.

Une loge ayant été faite sous la capsule du rein exposé, nous y avons insufflé, au moyen d'une pipette, du tissu cérébral provenant d'embryons d'âge connu. Le greffon a été prélevé de 3 à 30 jours après l'opération et ses coupes examinées après coloration au trichrome de Prenant ou bien après imprégnation en bloc par diverses techniques de Cajal.

Ce n'est qu'à partir de 11 jours de gestation que la transplantation de tissu cérébral est praticable. A ce stade nous avons obtenu 10 réussites sur 10 cas. L'état embryonnaire des neuroblastes commence sa différenciation vers l'état adulte après 10 jours de greffe et elle est terminée 5 jours plus tard (*fig.* 1).

Sur 10 cas de greffe de tissu cérébral obtenu chez des embryons à 13 jours de gestation nous avons eu aussi 10 réussites. Après 3 jours de greffe les neuroblastes montrent de nombreuses mitoses. Deux jours plus tard les

mitoses sont plus nombreuses que dans du tissu cérébral témoin fixé au moment de la transplantation : 22 mitoses pour 10 champs à $\times$ 360 au lieu de 6 pour le tissu témoin. La vascularisation est aussi mieux établie que chez les témoins. Quelques lymphocytes et fibroblastes périphériques font leur apparition. Après 10 jours de greffe les neuroblastes sont transformés en neurocytes, les mitoses se raréfient. Après 30 jours de greffe les neurocytes sont de belle taille, les lymphocytes peu nombreux.

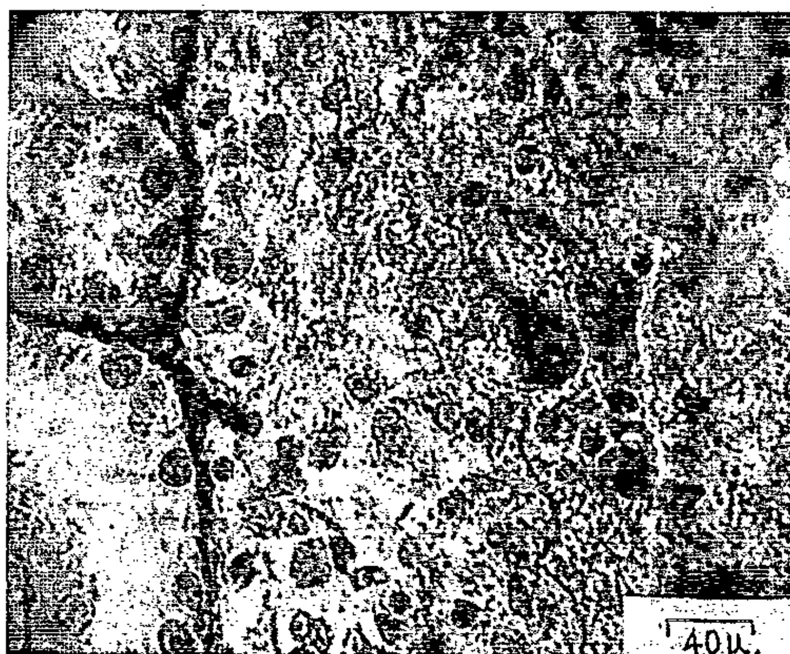


Fig. 2. — Greffon cérébral de nouveau-né, 22 jours après sa transplantation; rein *à gauche*, cellules pyramidales *au centre*.



Fig. 3. — Greffon cérébral de nouveau-né, 9 jours après sa transplantation; rein *en bas*, greffon avec de nombreuses fibres formant des faisceaux *en haut*.

Dans le cas de greffons cérébraux de 15 jours de gestation, la différenciation en neurocytes est presque terminée déjà 5 jours après leur transplantation, et le nombre de mitoses est faible. Sur 8 cas, 1 n'a pas réussi. De plus, la dégénérescence d'une partie du greffon devient plus fréquente et importante; les lymphocytes et les fibroblastes sont plus nombreux, des plasmocytes font leur apparition. Mais 30 jours après l'opération une bonne partie du greffon cérébral est normale.

Sur 8 cas de greffes cérébrales de 19 jours de gestation nous avons eu 5 succès. Ici encore la transformation des neuroblastes en neurocytes est terminée, et il n'y a plus de mitoses, 5 jours après la transplantation. Après 30 jours de greffe la vascularisation semble moins développée que dans les greffons pris à 15 jours de gestation.

Nous avons greffé du tissu cérébral de souriceau nouveau-né dans 120 cas. Mais nous n'avons retrouvé macroscopiquement que 60 greffons. Déjà 9 jours après l'opération on observe un assez grand nombre de lymphocytes. Les neurocytes sont bien différenciés et, après 22 jours de greffe, nous avons pu imprégner des cellules pyramidales (*fig.* 2) et de nombreuses fibres formant des faisceaux, mais ne pénétrant pas dans la capsule ou le tissu rénal (*fig.* 3). Trente jours après la greffe, dans les cas positifs, des lymphocytes et fibroblastes sont nombreux, accompagnés de très rares plasmocytes; mais ils laissent intacte une grande partie du greffon cérébral où la vascularisation est bien établie.

Conclusions. — 1° La greffe bréphoplastique isologue de tissu cérébral d'embryons de Souris albinos est praticable sous la capsule du rein, depuis 11 jours de gestation jusqu'au jour du part. 2° Le nombre de reprises baisse avec l'âge du greffon pour atteindre 50 % après le part. 3° Dans les greffons provenant d'embryons de 11 à 13 jours de gestation, de nombreuses mitoses sont présentes dans les premiers jours, et les neuroblastes se différencient en neurocytes en 10 à 15 jours. 4° Dans les greffons provenant d'embryons de 15 jours de gestation, le nombre des mitoses est moindre, l'évolution en neurocytes est terminée 5 jours après leur transplantation. 5° Dans ceux provenant d'embryons de 19 jours et après le part, les neurocytes sont déjà formés avant la transplantation. 6° Dans aucun cas les axones du greffon n'ont établi de connexions avec la capsule ou le rein.

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) E. H. DUNN, *J. Comp. Neurol.*, 27, 1917, p. 565-582.
(2) R. M. MAY, *Arch. d'Anat. Microsc.*, 26, 1930, p. 433-445.
(3) P. A. CHATAGNON, *Arch. de Biol.*, 63, 1952, p. 199-257.

(Laboratoire d'Anatomie comparée, Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay, Seine-et-Oise.)

GÉNÉTIQUE. — *Sur le contrôle génétique de la mutation « colonie lisse » chez* Saccharomyces cerevisiæ. Note (*) de M. **Pierre Galzy**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'étude de mutants « colonie lisse » a permis la mise en évidence de sept gènes indépendants : la présence dans une souche haploïde de l'un quelconque des gènes mutés lui assure le phénotype lisse; les gènes mutés sont recessifs. Tois gènes (pl_2, pl et pl_8) sont liés au centromère.

La croissance prolongée de la levure *Saccharomyces cerevisiæ* sur un milieu synthétique où l'acide lactique est la seule source de carbone (1), (2), (3) donne lieu à une sélection de mutants « colonie lisse » qui possèdent un taux de croissance plus élevé sur ce substrat et qui sont facilement décelés par leur morphologie coloniale. Nous avons montré précédemment que ces mutants sont stables pendant la multiplication végétative sur glucose ou sur acide lactique. Rappelons que l'aspect des colonies (lisse ou plissé) n'est caractéristique que sur une source de carbone non fermentescible (par exemple l'acide lactique) et non sur glucose où toutes les levures étudiées présentent un phénotype lisse.

Nous avons isolé par sélection sur acide DL lactique un certain nombre de ces mutants à partir de deux souches haploïdes, à phénotype « plissé », de signe opposé (4021-D 3 et 6153-C 9). Nous donnerons ici le résultat de croisements qui mettent en évidence une série de gènes non liés.

Les mutants isolés ont été croisés chacun avec une souche sauvage à phénotype plissé. Les diploïdes obtenus sont plissés et l'analyse des tétrades révèle une ségrégation (2 plissé-2 lisse) monofactorielle. Le croisement des descendants lisses avec le parent muté (back-cross) donne toujours des diploïdes lisses dont la descendance est entièrement lisse. Chaque fois que cela a été possible on a croisé soit les deux souches lisses provenant d'un même asque avec leur parent lisse soit les deux souches lisses provenant d'un même asque entre elles. L'ensemble de ces résultats montre que les mutants « colonie lisse » avaient muté pour un seul gène qui est recessif devant son allèle plissé.

Des tests d'allélisme ont été effectués pour 16 mutations indépendantes en croisant systématiquement les mutants entre eux; pour ceux qui étaient de même signe, nous avons utilisé un descendant de leur croisement respectif avec une souche sauvage. Sept gènes non alléliques ont été ainsi mis en évidence; nous les avons appelés : pl_1, pl_2, pl_3, pl_4, pl_5, pl_7 et pl_8. On désignera par *pl* l'allèle muté recessif et par PL l'allèle sauvage plissé. Le croisement de deux mutants portant le même gène *pl* donne un diploïde « lisse » alors que le diploïde obtenu par croisement de deux souches ayant muté pour des gènes différents est « plissé ». L'étude des relations de linkage entre les divers loci est résumée dans le tableau I où l'on indique les pour-

centages de recombinaison ainsi que le nombre d'asques (entre parenthèses) ayant servi à leur calcul.

Pour l'établissement de ces données on n'a retenu que les tétrades qui avaient donné une ségrégation normale pour les marqueurs employés (tr_1, *ur*, me_1, α). Il est clair que les sept gènes étudiés ne sont pas liés étroitement; cependant le nombre d'asques étudiés est faible et nous ne pouvons pas conclure à une absence complète de liaison.

TABLEAU I.

Pourcentage de recombinaison.

	pl_2.	pl_3.	pl_4.	pl_5.	pl_7.	pl_8.
pl_1	45 (29)	63 (15)	45 (9)	64 (7)	58 (6)	61 (9)
pl_2		50 (6)	55 (50)	46 (14)	57 (7)	86 (7)
pl_3			40 (10)	45 (9)	54 (13)	60 (10)
pl_4				55 (9)	50 (6)	40 (10)
pl_5					61 (14)	60 (5)
pl_7						60 (10)

L'étude de la ségrégation de ces gènes avec le gène tr_1 qui est situé à une unité du centromère du 4e chromosome ([4]) a permis de mettre en évidence la liaison de certain d'entre eux avec le centromère (tableau II).

TABLEAU II.

Ségrégation des gènes étudiés et du gène tr_1.

	Ditypes			
	parentaux.	non parentaux.	Tétratypes.	% de Tétratypes.
pl_1	2	1	15	83
pl_2	8	10	2	10
pl_3	1	0	16	94
pl_4	3	4	2	22
pl_5	2	2	10	71
pl_7	4	3	5	42
pl_8	7	9	1	6

Les gènes pl_2, pl_4 et pl_8 sont nettement liés au centromère et, puisqu'ils ne sont pas liés entre eux, doivent se trouver sur des chromosomes différents.

Il nous paraît intéressant de signaler le nombre important de gènes non alléliques et non liés dont la mutation conduit à une croissance plus rapide sur acide lactique. Puisque sur 16 mutants étudiés nous avons trouvé sept loci différents il est clair que nous devons être loin d'avoir établi la liste complète de tous les gènes impliqués dans ce phénomène. Il serait intéressant d'étudier maintenant les paramètres métaboliques des mutants *pl* et en particulier de voir si l'action des différents loci est additive.

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) P. Galzy et P. P. Slonimski, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2423.

(2) P. Galzy et P. P. Slonimski, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2556.

(3) P. Galzy, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3719.

(4) D. C. Hawthorne et R. K. Mortimer, *Genetics*, 45, 1960, p. 1085.

(*Station de Technologie agricole,*
École Nationale Supérieure Agronomique, Montpellier.)

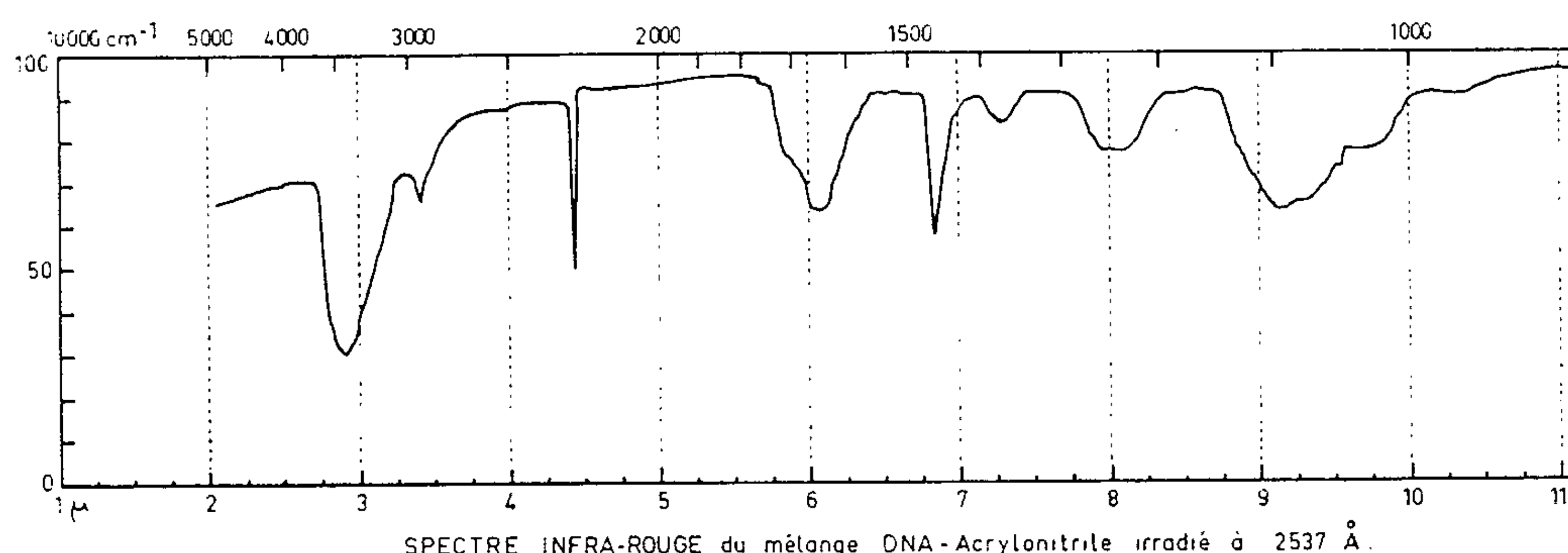
BIOPHYSIQUE. — *Polymérisation de l'acrylonitrile par intervention des radiations du proche ultraviolet sur l'acide désoxyribonucléique et ses constituants.* Note de MM. **Robert Goldstein**, **Hubert Monteiro** et **Pierre Douzou**, présentée par M. Georges Champetier.

Différentes expériences récentes dues notamment à Kasha et ses collaborateurs (1) ou encore réalisées au laboratoire (2) attirent l'attention sur le rôle que peut avoir l'excitation électronique des « doublets libres » des bases hétérocycliques de l'acide désoxyribonucléique. Selon toutes prévisions, une telle excitation devrait avoir une incidence prépondérante sur l'évolution chimique des bases et donc par voie de conséquence sur l'acide désoxyribonucléique.

Le domaine d'action des radiations alors absorbées se situe près du spectre visible (exactement entre 3100 et 3 650 Å). Nous avons été tentés d'apprécier l'éventuelle évolution des bases et de l'ADN ainsi irradiés en utilisant le monomère acrylonitrile en solution aqueuse après avoir vérifié que les radiations ci-dessus ne provoquent pas sa polymérisation en l'absence de substrat.

Nous avons opéré dans les conditions expérimentales suivantes :

Des solutions 10^{-3} mol de DNA de thymus de veau dans NaCl 0,15 mol sont additionnées d'acrylonitrile à 0,8 %. On procède à un dégazage poussé (10^{-6} mm Hg) afin de chasser l'oxygène dissous. Cet oxygène



SPECTRE INFRA-ROUGE du mélange DNA-Acrylonitrile irradié à 2537 Å.

Fig. 1.

pourrait intervenir à la fois au niveau du DNA, en provoquant la formation de peroxydes (3), et au niveau de l'acrylonitrile en inhibant sa polymérisation (4).

Les radiations électromagnétiques émises par nos arcs sont sélectionnées par des filtres chimiques et interférentiels.

Les radiations centrées sur la longueur d'onde de 2 537 Å provoquent la polymérisation de l'acrylonitrile, en présence comme en l'absence de DNA. Seul l'aspect physique des précipités alors obtenus est différent.

En l'absence de DNA le polymère est granuleux et dispersé dans l'ensemble de la solution.

En présence de DNA le polymère est sous la forme de voiles adhérant aux parois.

Si l'on irradie à travers des fioles de pyrex ou mieux encore en utilisant un filtre interférentiel (R. U. V. Balzer) ne laissant passer que la radiation de longueur d'onde de 3 660 Å :

1° la solution témoin (acrylonitrile seul) est insensible à l'irradiation;

2° la solution contenant l'acrylonitrile et le DNA donne naissance à un précipité granuleux.

Ces précipités ont été soumis à l'analyse infrarouge, on a enregistré les résultats suivants :

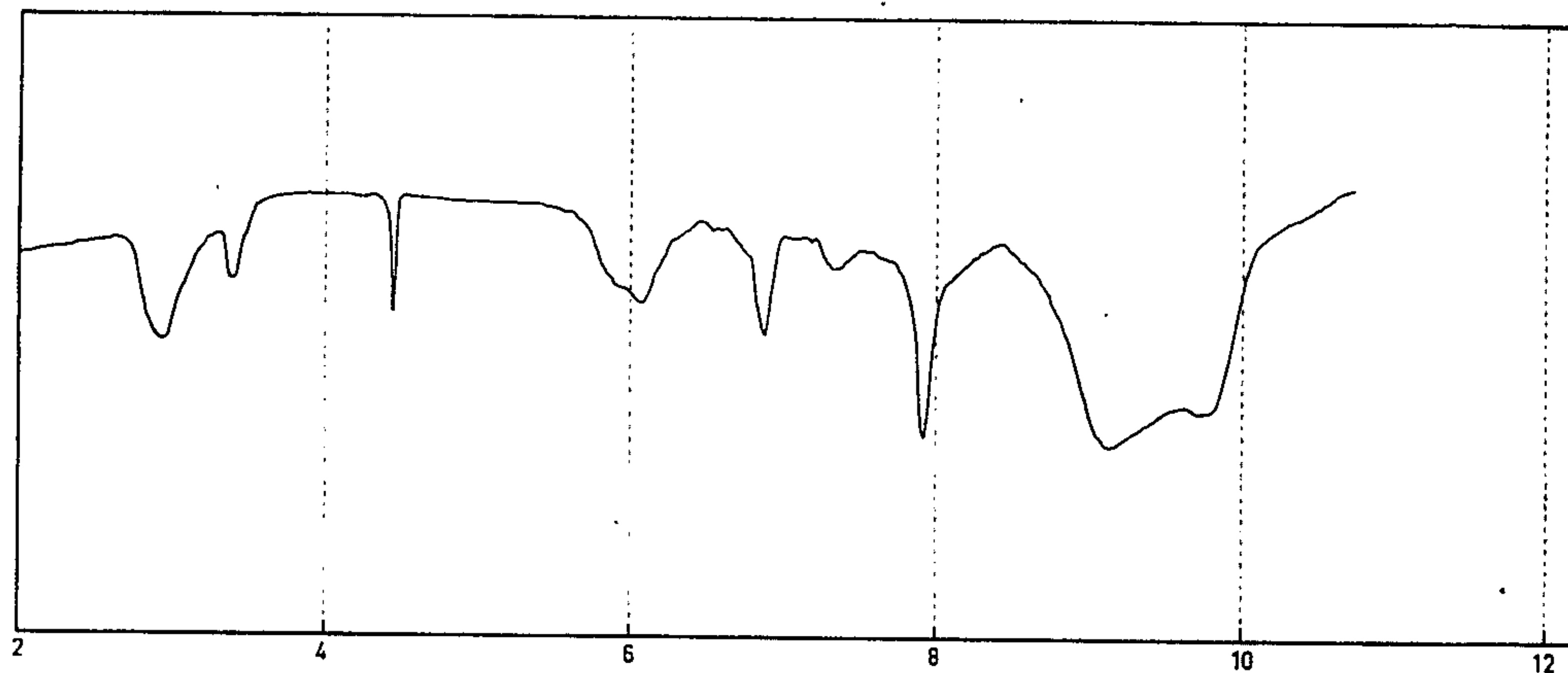


Fig. 2. — Spectre infrarouge du mélange DNA-acrylonitrile irradié à 3 660 Å.

Irradiation du mélange DNA-acrylonitrile à 3 660 Å. — Le spectre infrarouge démontre la présence certaine de polyacrylonitrile et n'exclut pas la présence de DNA.

Irradiation du mélange DNA-acrylonitrile à 2 537 Å. — L'analyse infrarouge nous montre la présence simultanée de polyacrylonitrile et de DNA.

Il semblerait que le mécanisme de la photopolymérisation de l'acrylonitrile soit différent dans les deux cas.

Les bases et les nucléosides réputés très photosensibles (5) ont été expérimentés dans les mêmes conditions. On a enregistré une photopolymérisation de l'acrylonitrile. Ce résultat démontre, s'il en était besoin, que la réactivité photochimique du DNA se situe, au moins qualitativement, au niveau des bases hétérocycliques qui le constituent (6).

(1) S. Kasha, *Symposium on Light and Life*, Mc Elroy-Bentley Glass, J. Hopkins, 1961.
(2) P. Douzou, J.-C. Francq, M. Hanss et M. Ptak, *J. Chim. Phys.*, 1961, p. 926.
(3) H. Moroson et L. Alexander, *Radiation Research*, 14, 1961, p. 29.
(4) K. C. Smeltz et E. Dyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 623.
(5) D. Shugar, *The Nucleic Acids*, Chargaff and Davidson, III.
(6) Mémoire à paraître dans *Biochem. and Biophys. Acta.*

(*Laboratoire de Biophysique, Muséum National d'Histoire naturelle,*
61, *rue Buffon, Paris*, 5e.)

BIOPHYSIQUE. — *Modification réversible de la structure de la β-lactoglobuline par action des ions cuivre.* Note de M. **Dominique Pantaloni**, présentée par M. Georges Champetier.

La chélation de l'ion Cu^{++} par les groupes imidazoles de la lactoglobuline impose à la molécule un changement réversible de sa configuration. La constante d'association a été évaluée.

Lorsqu'on ajoute des ions cuivre à une solution de protéine, ces ions se répartissent entre les groupes sulfhydriles, imidazoles, carboxyliques et aminés en fonction de leur affinité pour ces différents ligands. Ces groupes ont également une forte affinité pour les protons, il va donc y avoir compétition entre les ions H^+ et Cu^{++} pour la fixation sur un même site. Généralement, les groupes SH quelle que soit l'activité des ions H^+ dans la solution protéique fixent toujours en priorité les ions Cu^{++}; cependant nous avons montré ([2]) que, pour la lactoglobuline, les deux groupes SH sont masqués et ne réagissent avec le cuivre qu'au-delà de pH 7,3, probablement à la faveur d'un réarrangement moléculaire ([1]), ([3]). Au-dessous de pH 7,3, nous aurons donc toute facilité pour étudier la fixation des ions cuivre sur les groupes imidazoles, puisque dans cette zone de pH les groupes aminés sont saturés par les ions hydrogène et les carboxyles ont pour les ions cuivre une affinité relativement faible. Cette étude a été entreprise par différentes méthodes : spectrophotométrie, titrage électrométrique et polarimétrie.

Spectrophotométrie. — Nous avons observé qu'après addition d'ions cuivre les spectres ultraviolets de la lactoglubine montrent une augmentation de densité optique. L'incrément ΔD, qui atteint sa valeur la plus élevée entre 2 400 et 2 500 Å croît de pH 4 à 6. Ce phénomène a été interprété, dans le cas de la sérumalbumine, comme étant dû à une augmentation du nombre d'ions Cu^{++} fixés sur les imidazoles ([4]).

Titrage électrométrique. — Lorsqu'on ajoute des ions cuivre à une solution de lactoglobuline nous observons une nette diminution du pH. On peut penser que l'ion cuivre se fixe sur la fraction α d'imidazole ne portant pas de proton et provoque ainsi un déplacement de l'équilibre acide-base par dissociation de la forme acide : imid $H^+ \rightleftharpoons$ imid $+ H^+$. Nous mesurons le nombre d'ions H^+ déplacés en ramenant le pH à sa valeur initiale par de la soude titrée; ce nombre est proportionnel au nombre moyen d'ions cuivre fixés et à la fraction $(1-\alpha)$ d'imidazole portant un proton. Les courbes de la figure 1 représentent le nombre de protons déplacés, à un pH donné par molécule de lactoglobuline en fonction de quantités croissantes de cuivre ajouté par molécule de lactoglobuline. Ces courbes peuvent se décomposer en deux droites dont le point de concours correspond à 4 H^+

déplacés, ce qui indique que les ions cuivre se fixent d'abord sur les quatre imidazoles que contient la molécule de lactoglobuline. D'autre part, le fait que pour de faibles concentrations en cuivre total, le nombre de protons déplacés croît de pH 4 à 6 confirme qu'il y a augmentation en fonction du pH du nombre d'ions cuivre fixés sur les imidazoles. Le nombre de protons déplacés étant supérieur à 1 au-dessus de pH 5, un ion cuivre doit être lié à deux imidazoles.

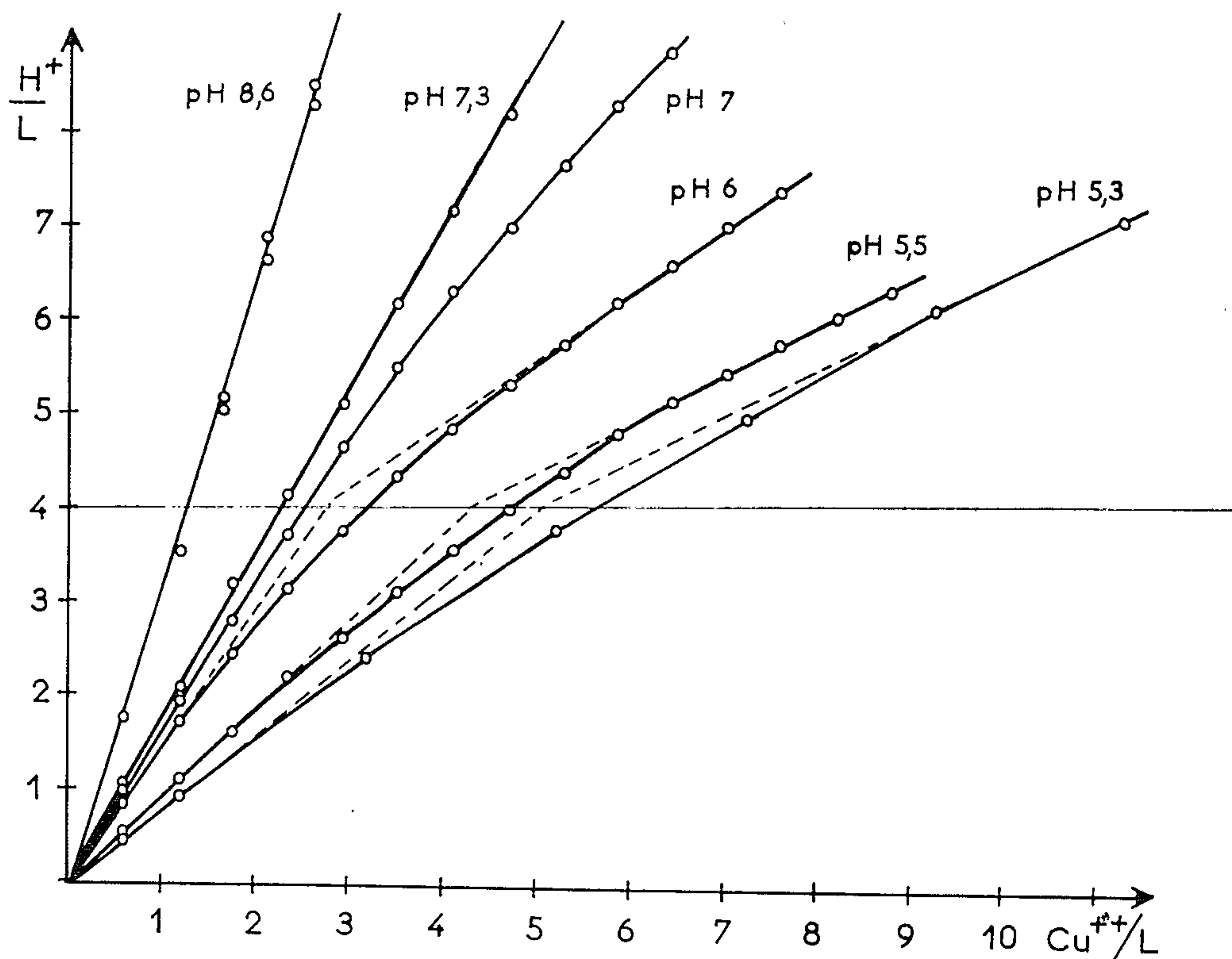


Fig. 1.

Nous avons évalué la constante intrinsèque d'association relative à la chélation du cuivre en nous servant de méthodes de calcul déjà utilisées pour des problèmes semblables ([5]), dans le cas où le nombre n de sites de chélation par molécule de lactoglobuline est égal à 1, puis à 2. Nous avons obtenu les résultats suivants :

pH	6.	5,5.	5,3.	5,13.
pK_{Cu} ($n = 1$)	7,92	7,5	7,6	7,66
pK_{Cu} ($n = 2$)	6,6	6,8	6,95	7,1

(*N. B.* : Dans le calcul de la concentration du cuivre libre nous avons tenu compte des autres groupes fixant le cuivre.)

Les valeurs de pK_{Cu} obtenues dans le cas où $n = 1$ sont les plus proches de la valeur attendue pour un chélate du type envisagé, puisque le pK_{Cu} pour un seul imidazole doit être voisin de 4,36.

Polarimétrie. — Lorsque nous ajoutons des ions cuivre à une solution de lactoglobuline nous observons une augmentation $\Delta\alpha$ du pouvoir rotatoire spécifique; la valeur de $\Delta\alpha$ croît de pH 4 à 6, puis décroît pour s'annuler à pH 7,3 (*fig.* 2), (cette diminution peut s'expliquer par l'apparition d'hydroxydes de cuivre à ces pH), la variation maximale du pouvoir rotatoire

Fig. 2.

—·—·—·—·— lactoglobuline native;
o—o—o—o—o— lactoglobuline cuivrée : $Cu^{++}_{total}/l = 1$.

est atteinte à pH 6 avec une concentration totale de deux ions cuivre par molécule de lactoglobuline. Cet effet est réversible, il est supprimé par l'EDTA. Dans les mêmes conditions expérimentales les ions Co^{++}, Ni^{++}, Zn^{++} et Hg^{++} n'ont aucune action.

La variation du pouvoir rotatoire spécifique révèle que la chélation de l'ion Cu^{++} par deux imidazoles doit imposer à la molécule de lactoglobuline une modification réversible de sa structure.

(1) CL. GEORGES et S. GUINAND, *Congrès international de Stockholm*, août 1961.
(2) D. PANTALONI, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2459.
(3) D. PANTALONI, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1884.
(4) J. URIEL, *Thèse de Doctorat*, Université de Paris, 1959.
(5) C. TANFORD, *Physical Chemistry of Macromolécules*, J. Wiley, 1961, p. 577.

(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Biologie physicochimique,
1, *rue Victor-Cousin, Paris,* 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Mise en évidence d'une polyphosphate-glucose-phosphotransférase dans* Corynebacterium xerosis. Note (*) de MM. **Guy Dirheimer** et **Jean-Pierre Ebel** (1), présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Les auteurs décrivent l'isolement et la purification partielle d'une polyphosphate-glucose-phosphotransférase à partir de *Corynebacterium xerosis*. Ils apportent des arguments en faveur d'une phosphorylation directe du glucose et de la glucosamine par les polyphosphates inorganiques en présence de cette enzyme, sans passage intermédiaire par l'ATP.

La présence de polyphosphates inorganiques dans un certain nombre d'organismes vivants pose le problème de leur rôle biologique. Dans des travaux précédents, nous avions essayé sans succès de réaliser une phosphorylation du glucose par les polyphosphates en présence d'enzymes extraites de la levure et de divers champignons (2), (3). Tewari et Krishnan (4), travaillant avec des préparations d'*Aspergillus niger*, avaient également eu des résultats négatifs. Par contre, Szymona (5), (6) réussit à démontrer chez *Mycobacterium phlei* la formation de glucose-6-phosphate à partir de glucose en présence de polyphosphates et à purifier l'enzyme responsable de cette réaction.

Nous avons de notre côté repris le problème avec une préparation de *Corynebacterium xerosis*. Ainsi que nous l'avons déjà signalé (7), un extrait sans cellules obtenu par centrifugation de la poudre acétonique de *Corynebacterium xerosis* broyée avec de la poudre de verre en présence d'un tampon Tris (13)-HCl 0,05 M, pH 8, provoque une intense phosphorylation du glucose en présence de polyphosphates.

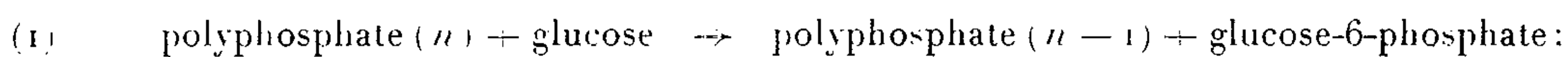
L'activité enzymatique a été mesurée par la disparition du glucose et l'apparition simultanée de phosphate acidostable. Le glucose-6-phosphate formé a été mis en évidence par chromatographie bidimensionnelle sur papier et dosé soit enzymatiquement (8), soit colorimétriquement après élution des taches d'une chromatographie unidimensionnelle sur papier (9).

L'enzyme a été purifiée de la façon suivante : les protéines, précipitées à partir de l'extrait bactérien par le sulfate d'ammonium entre 40 et 80 % de saturation, sont redissoutes dans du tampon Tris-HCl 0,05 M, pH 8. Les acides nucléiques sont éliminés en saturant cette solution par du sulfate de protamine à + 4°C. Le surnageant est passé sur une colonne de Dowex 1 × 8 équilibrée avec le tampon précédent. La fraction protéique non retenue est active. On refait une précipitation fractionnée par du sulfate d'ammonium : la fraction active est précipitée entre 50 et 70 % de saturation. L'enrichissement se rapportant aux protéines est de l'ordre de 10 fois, mais en réalité la purification élimine de nombreux autres composés non protéiques qui souillent la préparation.

Avec cette enzyme purifiée, nous avons obtenu la phosphorylation du glucose en présence de polyphosphates de longue chaîne (sel de Graham, sel de Kurrol), mais non en présence d'oligophosphates (pyrophosphate, tripolyphosphate, trimétaphosphate). La glucosamine est également phosphorylée, mais l'enzyme est sans action sur le ribose, l'arabinose, le rhamnose, le mannose et le galactose, ainsi que sur les ribonucléosides (adénosine, guanosine, cytidine et uridine). Les ions Mg^{++} sont nécessaires à la réaction enzymatique, qui est également fortement activée par le sulfate d'ammonium. Elle n'est pas inhibée par l'acide monoiodacétique 10^{-2} M. Le pH optimal d'activité est de 8,2.

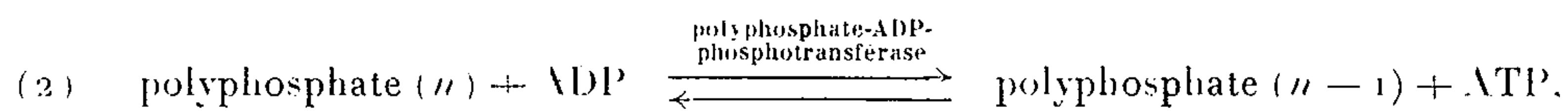
Deux possibilités de phosphorylation du glucose par les polyphosphates peuvent être envisagées :

a. une phosphorylation directe :

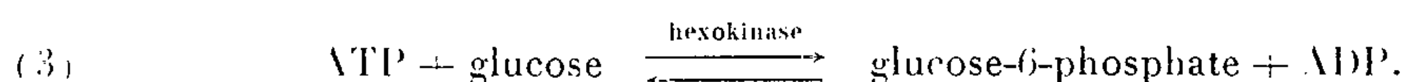


$$(1)\qquad \text{polyphosphate}\ (n) + \text{glucose} \rightarrow \text{polyphosphate}\ (n-1) + \text{glucose-6-phosphate};$$

b. une phosphorylation indirecte par l'intermédiaire de l'ATP [13] :



$$(2)\qquad \text{polyphosphate}\ (n) + \text{ADP} \underset{}{\overset{\text{polyphosphate-ADP-phosphotransférase}}{\rightleftarrows}} \text{polyphosphate}\ (n-1) + \text{ATP}.$$



$$(3)\qquad \text{ATP} + \text{glucose} \overset{\text{hexokinase}}{\rightleftarrows} \text{glucose-6-phosphate} + \text{ADP}.$$

Nous avons constaté que notre préparation contenait :

1° une légère activité polyphosphate-ADP-phosphotransférasique : 0,5 % d'APD sont phosphorylés par les polyphosphates dans un milieu contenant 12 μM de polyphosphates marqués au ^{32}P, 10 μM d'ADP, 4 μM de $MgCl_2$ et 0,6 mg d'enzyme;

2° une activité hexokinasique : 7 % du glucose sont phosphorylés par l'ATP dans un milieu contenant 12 μM d'ATP, 10 μM de glucose, 4 μM de $MgCl_2$ et 0,6 mg d'enzyme.

Mais dans les mêmes conditions, le polyphosphate phosphoryle 61 % du glucose. L'ADP n'inhibe pas cette réaction. Le mécanisme *b* suppose d'ailleurs la présence de traces d'ADP ou d'ATP dans notre préparation enzymatique. Le passage sur colonne de Dowex 1×8 retient entièrement les nucléotides encore éventuellement présents à l'état de traces, sans que l'activité spécifique de l'enzyme ne soit modifiée. Par ailleurs, l'addition d'une apyrase de pomme de terre préparée selon la technique de Krishnan [9] n'affecte en rien la réaction polyphosphate-glucose-phosphotransférasique.

Enfin, si la phosphorylation par les polyphosphates se faisait par passage par l'ATP, tous les sucres phosphorylés par l'ATP, en présence de notre préparation enzymatique, devraient l'être également par les polyphosphates. Or il n'en est rien : alors qu'en présence d'ATP, notre préparation enzymatique phosphoryle le glucose, la glucosamine, le mannose et le fructose, seuls les deux premiers sucres sont phosphorylés par les polyphosphates.

L'ensemble des résultats précédents suggère que la phosphorylation du glucose par les polyphosphates se fait directement par le mécanisme *a*, sans passage par l'ATP. Cette utilisation des polyphosphates explique les expériences de Sall et coll. (10) avec *Corynebacterium diphteriæ* et de Szymona (11) avec *Corynebacterium xerosis*, qui ont observé la disparition des granulations de volutine, composées essentiellement de polyphosphates, ainsi que l'a montré l'un de nous (12), lorsqu'on incube les bactéries en présence de glucose.

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle S. Perrin.

(2) G. Dirheimer et J. P. Ebel, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 38, 1956, p. 1337.

(3) G. Dirheimer et J. P. Ebel, Observations non publiées.

(4) K. K. Tewari et P. S. Krishnan, *Enzymologia*, 23, 1961, p. 287.

(5) M. Szymona, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, 4, 1956, p. 121.

(6) M. Szymona, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, 5, 1957, p. 379.

(7) G. Dirheimer, *Colloque sur les acides ribonucléiques et les polyphosphates*, Strasbourg, 6-12 juillet 1961 (Communication présentée dans la discussion du rapport de G. Drews), éditions du Centre National de la Recherche Scientifique, 1962 (sous presse).

(8) B. L. Horecker et W. A. Wood, *Methods in Enzymology*, S. P. Colowick et N. O. Kaplan, Academic Press Inc. Publishers, New-York, III, 1957, p. 152.

(9) P. S. Krishnan, *Methods in Enzymology*, S. P. Colowick et N. O. Kaplan, Academic Press Inc. Publishers, New-York, II, 1955, p. 591.

(10) T. Sall, S. Mudd et J. C. Davis, *Arch. Bioch. Biophys.*, 60, 1956, p. 130.

(11) M. Szymona, *Bull. Acad. Polon. Sc.*, 9, 1961, p. 371.

(12) J. P. Ebel, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 24, 1952, p. 49.

(13) Tris, trihydroxyméthylaminométhane; ATP, adénosinetriphosphate; ADP, adénosinediphosphate.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Pharmacie, Strasbourg.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Substitution totale de la β-3-thiénylalanine à la phénylalanine dans les protéines d'*Escherichia coli; *effet de cette incorporation sur la biosynthèse d'enzymes.* Note de M. **Roger L. Munier** et Mlle **Gisèle Sarrazin**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Un mutant d'*E. coli*, incapable de synthétiser la phénylalanine, peut croître temporairement et synthétiser des protéines enzymatiquement actives en présence de β-3-thiénylalanine.

On sait que les analogues de la phénylalanine (Phe) [*p*-fluorophénylalanine (*p*-FPhe), β-2-thiénylalanine (β-2-Thiala) [1], *o*-fluorophénylalanine (*o*-FPhe), *m*-fluorophénylalanine (*m*-FPhe) [2]], quoique inhibiteurs de la croissance bactérienne, s'incorporent [[1], [2]] à la place de l'aminoacide naturel dans les protéines synthétisées par les microorganismes pendant la phase linéaire de croissance [3]. Nous nous proposons de montrer : 1° que les modalités d'inhibition de la croissance d'*E. coli* sont différentes pour les deux analogues thiophéniques de la phénylalanine; 2° que la β-3-Thiala, comme la β-2-Thiala, s'incorpore *in vivo* dans les protéines bactériennes à la place de la Phe; 3° que la β-3-Thiala, comme les autres analogues structuraux de la Phe [4], se substituent à la Phe pour la synthèse de la phosphatase alcaline.

Tableau I.

Composition en aminoacides de la fraction protéinique principale synthétisée (*) *par* E. coli (souche sauvage ML 308) *en présence ou en absence d'analogues de la* Phe.

Moles d'aminoacides par mole de valine.	Protéines synthétisées en présence de ^{14}C-fructose et de β-3-Thiala.	*m*-FPhe.	*o*-FPhe.	Sans analogue.
Valine	1	1	1	1
Phénylalanine	0,009	0,005	0,007	0,47
Tyrosine	0,33	0,36	0,32	0,34
Leucine + isoleucine	1,90	1,88	1,92	1,97
Abaissement de la teneur en phénylalanine (%)	−98	−99	−98	-

(*) Culture (poids sec bactérien initial : 500 μg) sur 1 220 μg de ^{14}C-fructose uniformément marqué (60 μC) en présence ou en absence d'analogue (*dl*; 10^{-2} M) [5]; milieu minéral 63.

L'addition de β-3-Thiala à une culture d'*E. coli* (souche sauvage ML 308) provoque une inhibition plus ou moins importante de la croissance suivant la concentration en analogue; dans les limites de concentration ($\geq$ *dl*, 10^{-3} M) provoquant la croissance linéaire de la souche sauvage et à égale concentration en analogue, la β-3-Thiala est moins inhibitrice de la croissance que la β-2-Thiala (*fig.* 1).

En outre, la β-3-Thiala permet la croissance (*fig.* 2) du mutant d'*E. coli* incapable de synthétiser la Phe. Donc cet analogue doit se substituer à l'aminoacide naturel pour la synthèse des protéines. Cette incorporation de β-3-Thiala peut être directement mise en évidence par analyse chromatographique sur papier [(4), (5)] de l'hydrolysat des protéines formées par *E. coli* en présence d'analogues; elle se produit au lieu et place de la Phe, comme le montre l'abaissement considérable de la teneur en Phe des protéines synthétisées par *E. coli* (souche sauvage) en présence de ^{14}C-fructose et de β-3-Thiala (tableau I).

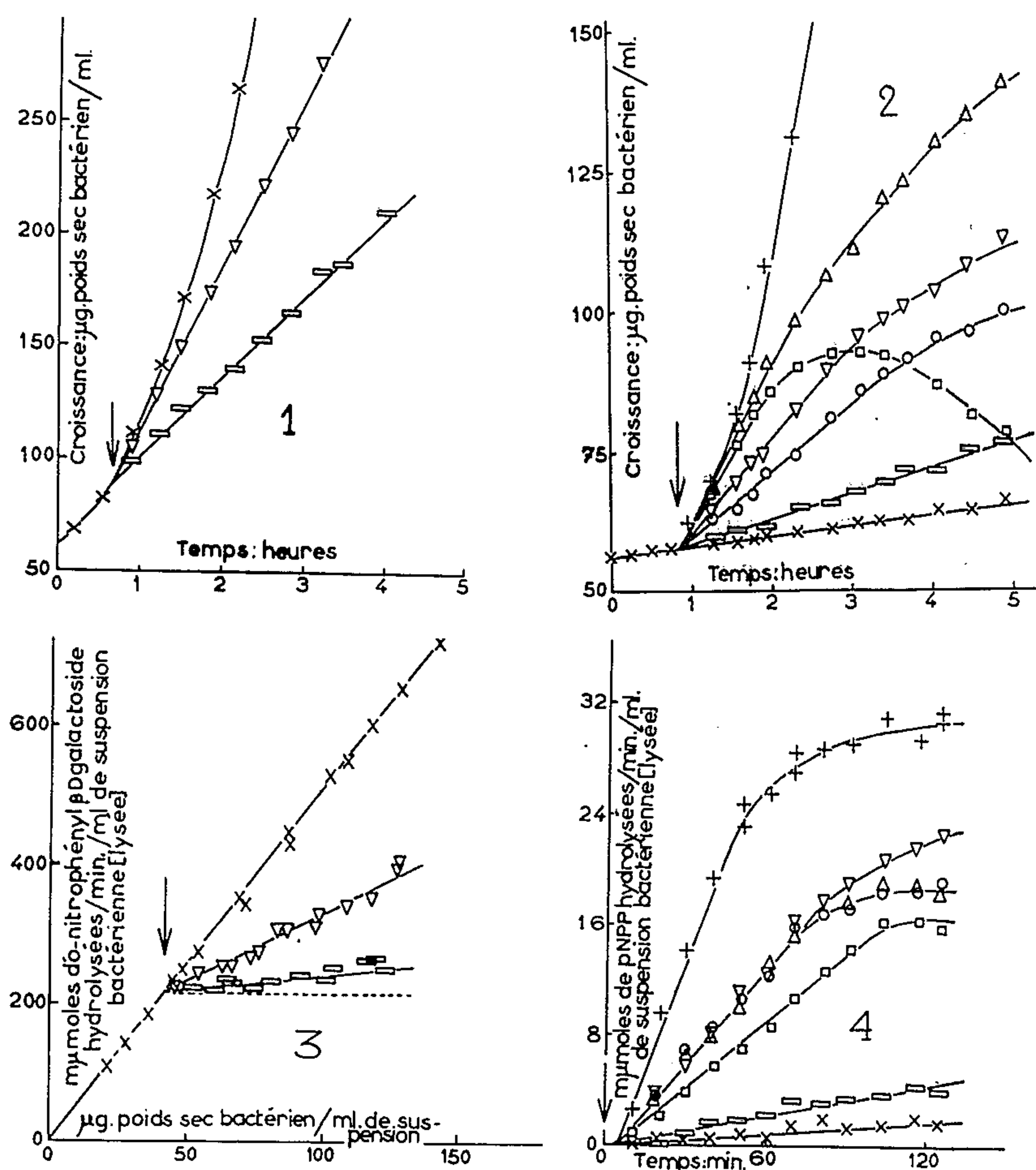


Fig. 1. — Croissance d'E. coli ML 308 (souche sauvage) à égale concentration (*dl*; 10^{-3} M) en analogue : β-3-Thiala, β-2-Thiala.

Fig. 2. — Croissance du mutant (M 83-5 PH) d'E. coli (exigeant la Phe pour sa croissance) en présence de divers analogues (*dl*; 10^{-3} M) de la Phe.

Fig. 3. — Taux différentiel de synthèse de la β-galactosidase par E. coli souche sauvage ML 308 (constitutive) en présence ou en absence des analogues thiophéniques de la Phe (*dl*; 10^{-2} M) [cultures en milieu minéral 63 (1) + fructose 4 ‰; 37°C].

Fig. 4. — Synthèse « linéaire » de la phosphatase alcaline pendant l'aération (↓) sur milieu sans phosphate (1), chez le mutant (M 83-5 PH) d'E. coli (ne pouvant pas synthétiser la Phe) en présence de divers analogues de la Phe (*dl*; 10^{-2} M). [Conditions opératoires de (1); masse bactérienne initiale : 100 µg poids sec/ml].

Addition d'aminoacide ↓ : + Phe; □ *o*-FPhe; △ *m*-FPhe; ○ *p*-Phe; ▽ β-3-Thiala; ▭ β-2-Thiala; × expériences témoins sans analogue et sans Phe.

De même que la β-3-Thiala se substitue à la Phe pour la synthèse des protéines, on doit admettre qu'elle se substitue à l'aminoacide naturel pour la synthèse de β-galactosidase chez la souche constitutive d'*E. coli*; en effet, en présence de β-3-Thiala, le taux différentiel de synthèse (6) de la β-galactosidase n'est réduit que de 65 % (*fig.* 3) alors que, dans les mêmes conditions, 98% de la Phe sont remplacés par la β-3-Thiala (tableau I). Dans cette synthèse d'enzyme, la β-3-Thiala a cependant un comportement très différent de la β-2-Thiala d'une part, des fluorophénylalanines d'autre part. Tandis qu'en présence ou en absence de ces dernières le taux différentiel de synthèse de la galactosidase n'est pas modifié, en présence de β-3-Thiala il est réduit de 65% (*fig.* 3), et l'on sait que cette réduction atteint 96% en présence de β-2-Thiala [(1), (3)]. Cette différence de comportement des deux analogues thiophéniques de la Phe se retrouve lorsqu'on étudie leurs effets sur la synthèse de phosphatase alcaline (*fig.* 4) chez une souche d'*E. coli* incapable de synthétiser la Phe (5). A égale concentration en analogues, la vitesse de synthèse de la phosphatase alcaline aux dépens de la β-3-Thiala est très voisine de celle de l'enzyme formée aux dépens de la *m*-FPhe ou de la *p*-FPhe (4), tandis que la vitesse de synthèse de la phosphatase formée aux dépens de la β-2-Thiala est beaucoup plus faible (7).

(1) R. L. MUNIER et G. N. COHEN, *Biochim. Biophys. Acta*, 21, 1956, p. 592; 31, 1959, p. 378.

(2) R. L. MUNIER, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1870.

(3) G. N. COHEN et R. L. MUNIER, *Biochim. Biophys. Acta*, 31, 1959, p. 347.

(4) R. L. MUNIER, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3524.

(5) R. L. MUNIER, *J. Chromatography*, 1, 1958, p. 524.

(6) J. MONOD, G. COHEN-BAZIRE et M. COHN, *Biochim. Biophys. Acta*, 7, 1951, p. 585.

(7) Toutes ces phosphatases présentent une même constante d'affinité pour leur substrat [*p*-nitrophénylphosphate (*p*-NPP); $1/k_m = 2,8.10^{4}\,M^{-1}.l$].

(*Service de Biochimie cellulaire, Institut Pasteur.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action des antipodes optiques de la leucine sur la croissance d'*ErvumLens. Note (*) de M. **Jacques Nicolle** et Mme **Raymonde Magnan**, présentée par M. Pierre Lépine.

Pour toutes les concentrations utilisées la D (+)-leucine a manifesté un effet inhibiteur alors que la L (—)-leucine n'a présenté cette action que dans un certain domaine. Ceci confirme pour des organismes plus évolués, les résultats obtenus par l'un de nous (1) avec diverses espèces bactériennes.

Nous avons effectué avec la leucine des expériences similaires à celles que l'un de nous avait réalisées avec l'isoleucine en employant également *Ervum Lens* de race pure Vilmorin (2). Les graines furent mises en germination dans des boîtes de Pétri (sur billes de verre de 2 mm de diamètre)

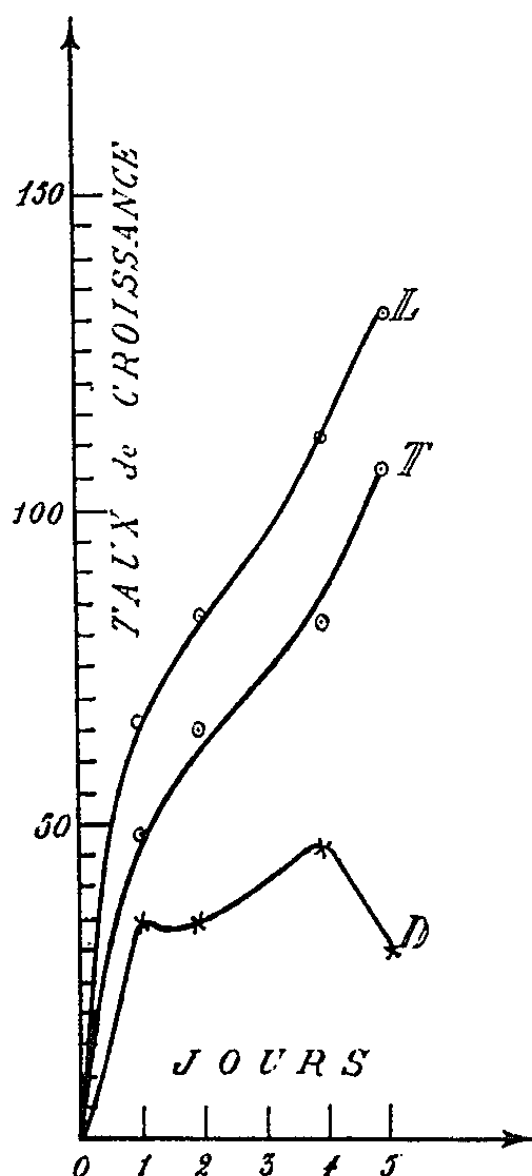


Fig. 1. — T, témoin; L, L (—)-leucine à 0,025 %; D, D (+)-leucine à 0,025 %.

dans de l'eau bidistillée sur « pyrex ». Au bout de 8 à 10 jours, suivant les cas, les plantules présentaient une racine unique et deux premières feuilles bien développées permettant la photosynthèse. On a alors prélevé des unités au même stade de croissance et l'on a détaché les cotylédons afin d'éliminer l'influence des aliments de réserve. Puis on a placé les plantules pendant 24 h dans l'eau bidistillée afin qu'elles épuisent ce qui pourrait rester comme traces d'éléments nutritifs et pour que la plaie puisse se cicatriser. Ensuite, après avoir été épongées, elles ont été

pesées (± 0,10 mg), puis réparties dans des boîtes de Pétri contenant de l'eau bidistillée seule pour les témoins ou additionnée de L (—)-leucine ou de D (+)-leucine aux concentrations que nous indiquons ci-après. La culture s'effectuait dans une enceinte constituée en partie par une toile « Agricolène » perméable aux gaz et aux rayons lumineux, l'humidité étant maintenue constante à l'intérieur. On a procédé chaque jour à la pesée individuelle des plantules, les poids servant à mesurer les croissances.

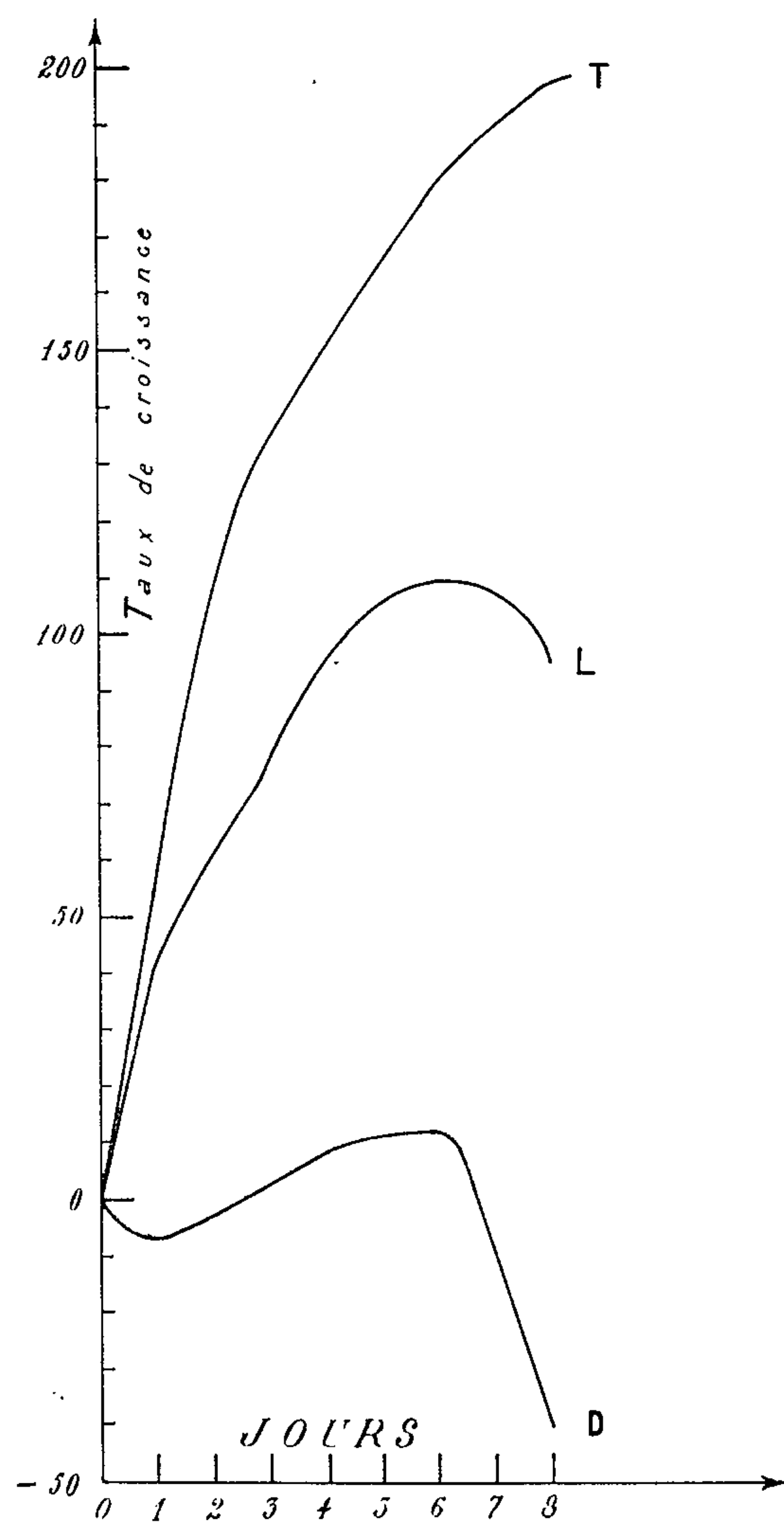


Fig. 2. — T, témoin; L, L (—)-leucine à 0,20 %; D, D (+)-leucine à 0,20 %.

Pour des concentrations de 0,025 %, la L (—)-leucine présentait une action exhaltante permettant une croissance supérieure à celle du témoin, alors que la D (+)-leucine montrait un pouvoir ralentisseur (*fig.* 1). Mais pour les pourcentages suivants : 0,050, 0,075, 0,15, 0,20, 0,30, 0,50 et 1,00 %, les deux antipodes étaient inhibiteurs, l'action de la D (+)-leucine étant toujours, dans ce sens, bien plus importante que celle de la L (—)-leucine (*fig.* 2).

Ceci est en accord avec les résultats obtenus par l'un de nous sur des espèces bactériennes ([1]).

Les plantules ne possédant plus d'éléments nutritifs et le développement s'effectuant seulement dans l'eau bidistillée, nous pensons que le phénomène mis en évidence peut être attribué à la différence d'orientation spatiale des molécules des deux antipodes optiques de la leucine agissant sur les réactions enzymatiques qui règlent la croissance.

([1]) J. Nicolle, *Compte rendus*, 230, 1950, p. 144.
([2]) J. Nicolle, Mme G. Coste-Sodigné et Mlle J. Diot, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1721.

(*Collège de France, Hautes-Études, Laboratoire de Biochimie*
et *Muséum Laboratoire de Chimie appliquée aux corps organisés.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Ionisation des sels de calcium et réponse physiologique. Oreillettes isolées de Lapin.* Note (*) de MM. **Guillaume Valette** et **Claude Carron**, transmise par M. Maurice Fontaine.

Lorsque le chlorure de calcium est remplacé dans un liquide physiologique par du formiate, du gluconate ou du tétracémate calcique, l'amplitude des contractions des oreillettes de Lapin, en survie dans ces milieux, dépend de l'état de dissociation de ces sels, comme le montre la concordance entre un coefficient d'utilisation calcique et le degré d'ionisation relativement au chlorure.

Il est démontré que les oreillettes de Lapin isolées et placées dans un milieu de survie ne se contractent qu'en présence de calcium ionisé, avec une amplitude qui dépend directement de la teneur en cet élément lorsqu'il se trouve à l'état de chlorure. Son remplacement par des sels organiques (formiate, gluconate, tétracémate) [1] affecte les contractions auriculaires. Nous avons cherché à relier ces modifications au degré d'ionisation de ces sels.

TABLEAU I.

Coefficient d'ionisation du chlorure de calcium, degré d'ionisation relatif et coefficient d'utilisation calcique du formiate, du gluconate et du tétracémate de calcium à diverses concentrations.

		Sels organiques de calcium.					
		Formiate.		Gluconate.		Tétracémate.	
Concentration (mM/l).	Coefficient d'ionisation de $CaCl_2$.	Coefficient d'utilisation calcique.	Degré d'ionisation relatif.	Coefficient d'utilisation calcique.	Degré d'ionisation relatif.	Coefficient d'utilisation calcique.	Degré d'ionisation relatif (*).
0,9.....	0,948	0,880	0,952	0,875	0,875	0	0,0035
1,8.....	0,928	0,913	0,946	0,860	0,825	–	0,00254
2,7.....	0,910	0,904	0,945	0,856	0,780	–	0,00211

(*) Ces valeurs sont tirées des résultats de P. Wehber [2].

Mode opératoire. — Les oreillettes, prélevées sur de jeunes lapins de 1,5 kg, sont montées dans une cuve maintenue à 28°C et contenant le liquide physiologique de composition suivante : NaCl, 8 g; KCl, 0,20 g; $MgCl_2 6H_2O$, 0,01 g; $CaCl_2$, 0,1 g; NaH_2PO_4, 0,05 g; $NaHCO_3$, 1 g; glucose, 1 g; eau bidistillée, q. s. pour 1 000 ml. Le milieu est traversé par un courant d'oxygène à 5 % d'anhydride carbonique. Nous utilisons quatre séries de solutions physiologiques qui diffèrent par la nature et la concentration du sel de calcium : solutions A, chlorure, étudié aux concentrations de 0,225, 0,45, 0,675, 0,9, 1,35, 1,8 et 2,7 mM/l; solutions B, formiate, 0,9, 1,8 et 2,7 mM/l; solutions C, gluconate, 0,9, 1,8 et 2,7 mM/l; solution D, tétracémate, 0,9 mM/l. 30 mn après son installation, l'organe est soumis aux expériences. Nous établissons tout d'abord une gamme

d'amplitude des contractions auriculaires, en mettant l'organe en présence des solutions A de concentration croissante en chlorure de calcium, chaque essai étant encadré par un passage dans le liquide A à 0,9 mM/l. Nous travaillons ensuite avec les différentes concentrations du liquide B, en encadrant toujours chaque essai par un passage de quelques minutes dans la solution A à 0,9 mM/l. Nous opérons de même avec les liquides C et D.

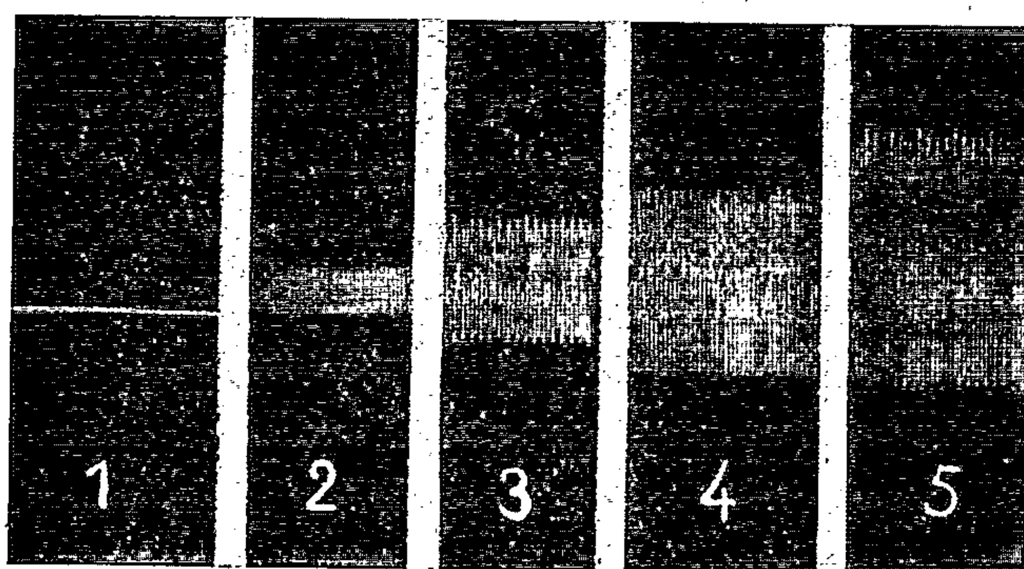


Fig. 1. — Comparaison de l'amplitude des battements auriculaires dans des solutions contenant du chlorure de calcium aux concentrations : (1) pas de calcium; (2) 0,225 mM/l; (3) 0,45 mM/l; (4) 0,675 mM/l; (5) 0,9 mM/l.

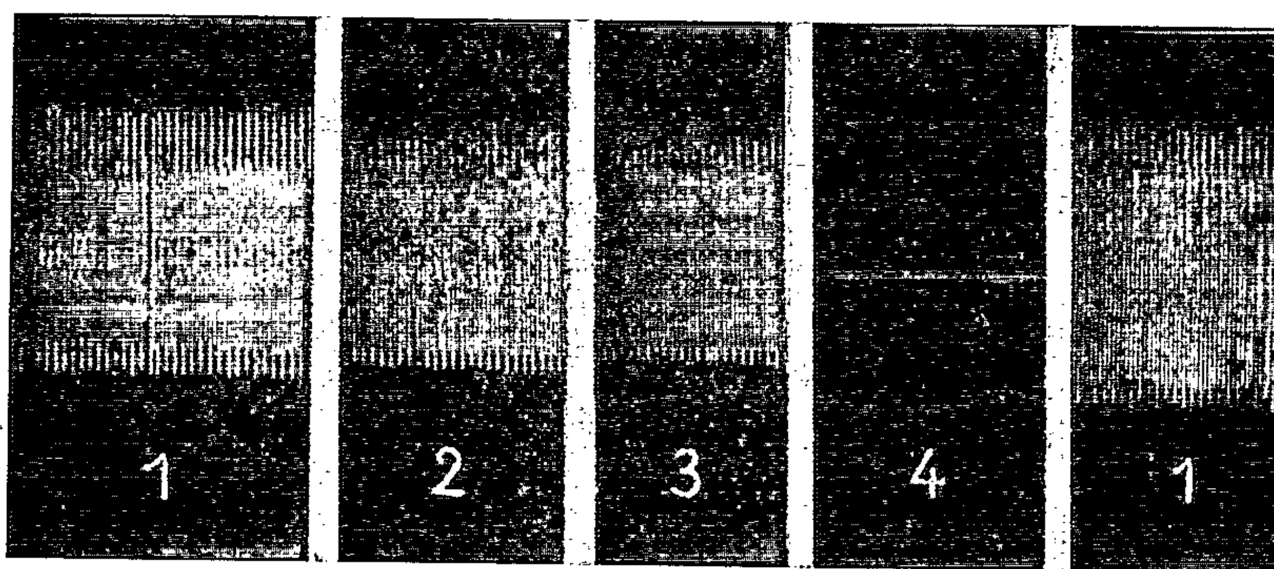


Fig. 2. — Comparaison de l'amplitude des battements auriculaires dans des milieux contenant 0,9 mM/l de calcium sous forme de : (1) chlorure; (2) formiate; (3) gluconate; (4) tétracémate.

Résultats. — La figure 1 montre la relation directe entre la teneur en chlorure de calcium et la hauteur des battements, pour des concentrations comprises entre 0,225 et 0,9 mM/l l'amplitude des contractions dans une solution contenant un sel organique de calcium est plus faible que celle qui est observée dans une solution de chlorure à même concentration molaire (*fig.* 2).

La comparaison des battements observés avec une solution de sel organique, à ceux qui ont été enregistrés dans la gamme de la figure 1, permet de rapporter à une concentration déterminée en chlorure, la hauteur des battements dans le formiate ou le gluconate, et d'exprimer un « coefficient

d'utilisation calcique » des sels organiques par les oreillettes. Le coefficient calcique est calculé par le rapport de la concentration en chlorure à la concentration en sel organique, de telle façon que la hauteur des battements soit identique dans les deux milieux (tableau I).

A côté des chiffres exprimant la valeur de ce coefficient, nous avons placé les valeurs du degré d'ionisation du formiate et du gluconate relativement au chlorure, que nous avons calculées en rapportant le coefficient d'ionisation de chacun de ces sels à celui du chlorure, aux concentrations considérées. Le coefficient d'ionisation est déterminé par conductimétrie sur une solution aqueuse pure du sel calcique, en faisant le rapport de la conductivité équivalente à la conductivité équivalente limite pour les concentrations de 0,9, 1,8 et 2,7 mM/l.

Discussion. — Le remplacement du chlorure de calcium par du tétracémate entraîne une réduction rapide des battements qui, finalement, cessent. Ce phénomène se déroule avec une vitesse semblable à celle qu'on observe dans une solution physiologique sans calcium. Le parallélisme remarqué entre les variations d'amplitude et le coefficient d'ionisation des sels de calcium nous a conduits à exprimer de façon quantitative le phénomène physiologique, par le calcul du « coefficient d'utilisation calcique » et du degré d'ionisation relatif (tableau I). Nous constatons que leurs valeurs sont très proches les unes des autres et nous sommes donc amenés à conclure que, pour une concentration déterminée en un sel de calcium, l'amplitude des battements auriculaires dépend directement du degré d'ionisation relatif de ce sel. Rappelons toutefois que les mesures physiques ont été pratiquées sur des solutions pures, alors que les milieux physiologiques contiennent en particulier des ions phosphate et bicarbonate qui peuvent interférer avec les anions organiques.

Conclusion. — Les oreillettes isolées de Lapin en survie dans un liquide physiologique se contractent avec une amplitude qui dépend de l'état d'ionisation des sels de calcium utilisés, et non de la nature de l'anion. Nous avons montré que le coefficient d'utilisation calcique, qui traduit ce phénomène, a une valeur très voisine du degré d'ionisation relatif.

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) G. VALETTE, Y. COHEN et H. HUIDOBRO, *J. Physiol.*, Paris, 49, 1957, p. 409.

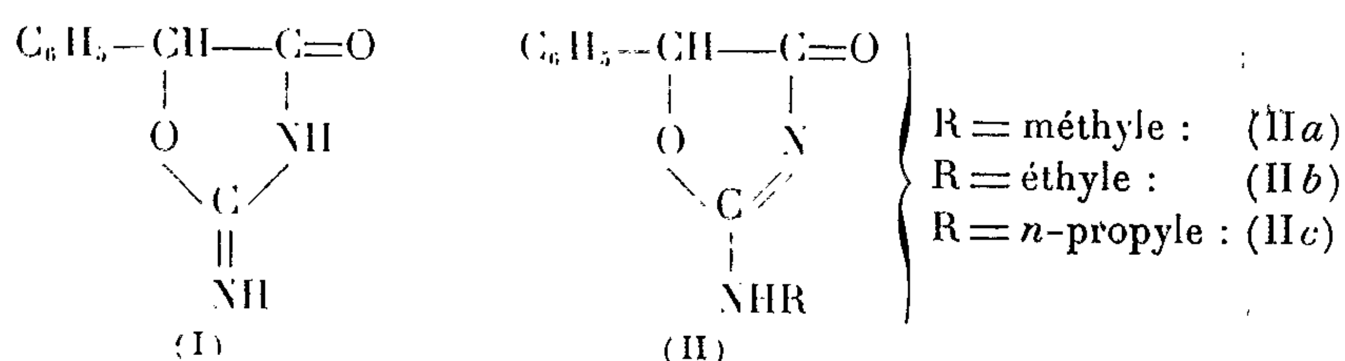
(2) P. WEHBER, *Z. Analyt. Chem.*, 153, 1956, p. 249.

(Laboratoire de Pharmacodynamie de la Faculté de Pharmacie de Paris, C. E. A. et C. N. R. S.)

PHARMACODYNAMIE. — *Sur l'activité excitante centrale de trois homologues supérieurs de la phényl-5 amino-2 oxazolinone-4*. Note (*) de MM. **René Giudicelli, Henry Najer**, Mme **Monique Prouteau** et Mlle **Monique Sarret**, présentée par M. Léon Binet.

La substitution d'un groupement alcoyle inférieur, comportant 1 à 3 atomes de carbone en chaîne droite, à l'un des hydrogènes de la fonction amino-2 de la phényl-5 amino-2 oxazolinone-4 augmente les propriétés excitantes centrales de cette dernière.

L. Schmidt (1), puis d'autres auteurs (2), (3), (4) ont décrit l'action excitante centrale exercée chez l'Homme et diverses espèces animales par la phényl-5 imino-2 oxazolidone-4 (I).



Nous avons synthétisé (5) quelques dérivés monoalcoylés en 2 du composé (I) et démontré (6) qu'ils possèdent, de même que (I), la structure amino-2 oxazolinone-4 (II) et non celle de la forme tautomère imino-2 oxazolidone-4 qui leur avait été attribuée précédemment.

Nous avons déjà observé (5) que les effets des composés (II) sur l'activité spontanée de la Souris blanche varient selon la nature de R et que, seuls, sont excitants ceux pour lesquels R comporte 1 à 3 atomes de carbone en chaîne droite, à savoir les phényl-5 méthylamino-, éthylamino-, *n*-propylamino-2 oxazolinones-4 : (II *a*), (II *b*), (II *c*).

Dans cette Note sont donnés quelques exemples de l'activité centrale de ces trois dérivés, étudiés comparativement à (I).

Administrés à la Souris blanche par voie perorale ou intrapéritonéale, (II *a*), (II *b*), (II *c*) et (I) provoquent aux doses liminaires de 0,005 g à 0,010 g/kg pour (II *a*) et (II *b*), et de 0,020 g à 0,025 g/kg pour (II *c*) et (I), une nette augmentation de l'activité motrice spontanée, d'une durée de 3 h et suivie d'un retour à la normale sans signes de dépression secondaire. L'effet excitant augmente en intensité et en durée en fonction de la dose : avec 0,05 g/kg, la durée de l'excitation motrice est de 12 h environ pour (II *a*) et (II *b*) et de 6 à 8 h pour (II *c*) et (I).

Le dérivé (II *b*) se distingue par ses effets précoces : déjà nets 15 mn après son administration, ils atteignent leur intensité maximale 30 à 45 mn après celle-ci. Pour les trois autres, l'action débute au bout de 45 mn et atteint son maximum en 75 mn environ.

L'intensité de l'excitation motrice provoquée par les quatre composés examinés a été évaluée en enregistrant électroniquement le nombre de mouvements spontanés de souris placées pendant toute la durée de l'expérience dans la cage tremblante d'un « activographe », d'une part pendant une période de 30 mn précédant leur injection intrapéritonéale à la dose de 0,05 g/kg, d'autre part entre la 90e et la 120e minutes suivant cette dernière : l'augmentation du nombre des mouvements est de 500 % environ pour (II *a*) et (II *b*), de 300 % pour (II *c*) et de 100 % pour (I).

En outre, les quatre dérivés étudiés, administrés par voie perorale ou intrapéritonéale, à la dose de 0,05 g/kg, s'opposent à divers effets de la chlorpromazine administrée par voie intrapéritonéale :

— l'inhibition motrice et la somnolence sont supprimées et remplacées par une hyperactivité prolongée; toutefois, seuls (II *a*), (II *b*), (II *c*) manifestent cette propriété chez les animaux ayant reçu 0,002 g/kg du neuroleptique, (I) ne se montrant actif que si l'on réduit la dose de ce dernier à 0,001 g/kg. Inversement, les effets excitants des trois homologues de (I) ne sont pas modifiés par l'injection ultérieure de 0,002 g par kilogramme de chlorpromazine;

— l'incoordination motrice, observée au moyen du test de la tige tournante (7) après injection de 0,002 g/kg, est annulée ou très nettement diminuée;

— l'influence de l'injection de 0,007 g/kg sur le test « de la traction » (7) est considérablement atténuée, le temps pendant lequel les animaux sont incapables d'effectuer le test étant fortement réduit ou nul.

D'autre part, les quatre composés examinés, ingérés à la dose de 0,05 g/kg, inhibent les effets d'autres dépresseurs du système nerveux central : ils retardent l'apparition du ptosis chez la Souris réserpinée, suppriment ou diminuent la somnolence provoquée par l'administration perorale de 0,10 g par kilogramme de phénobarbital sans influencer le pouvoir anticonvulsivant de ce dernier vis-à-vis du pentétrazol, augmentent le temps d'endormissement et diminuent la durée du sommeil provoqué par l'hydrate de chloral administré par voie intrapéritonéale à la dose de 0,300 g/kg.

Vis-à-vis de tous ces dépresseurs, (II *a*) et (II *b*) se sont montrés au moins deux fois plus actifs que (II *c*) et (I).

Enfin, la résistance du Rat de 150-180 g, lesté de 5 % de son poids, à la fatigue provoquée par une épreuve natatoire prolongée jusqu'à ce que l'animal épuisé se laisse couler à pic, est augmentée par les quatre composés étudiés.

Après vérification sur 120 animaux que le Rat, soumis deux fois à cette épreuve à cinq jours d'intervalle, réalise des performances sensiblement constantes d'une durée moyenne de 10 à 11 mn, nous avons étudié l'action de trois doses de chacune des substances sur des lots d'animaux chez lesquels une première épreuve, effectuée sans traitement préalable, a été

répétée le 5e jour, 45 mn après injection intrapéritonéale des composés étudiés. Le tableau montre que (I) présente un maximum d'activité, d'ailleurs faible, à la dose de 0,025 g/kg tandis que (II *a*), (II *b*) et (II *c*) exercent des effets nettement plus puissants et proportionnels à la dose administrée. Seul (II *b*) possède une activité durable encore significative 4 jours après l'injection.

	Durée de la performance (mn)			
		après injection de		
Composés.	initiale.	0,005 g/kg.	0,025 g/kg.	0,050 g/kg.
(I)	11	11 (+ 0 %)	18 (+ 63 %)	12 (+ 10 %)
(II*a*)	10	18 (+80 »)	50 (+370 »)	80 (+700 »)
(II*b*)	11	13 (+18 »)	23 (+108 »)	47 (+325 ») / 20 (+ 65 ») (*)
(II*c*)	10	13 (+20 »)	14 (+ 40 »)	45 (+350 »)

(*) Résultats enregistrés 96 h après l'injection.

Ainsi, la substitution par un groupement méthyle, éthyle ou *n*-propyle de l'un des hydrogènes de la fonction amino-2 de la phényl-5 amino-2 oxazolinone-4, majore les effets excitants centraux de cette dernière.

(*) Séance du 2 avril 1962.

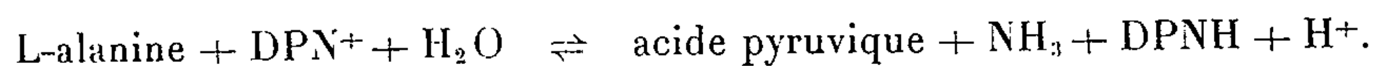
(1) L. Schmidt, *Arzneimittelforschung*, 6, 1956, p. 423.
(2) G. A. Lienert et W. Janke, *Arzneimittelforschung*, 7, 1957, p. 436.
(3) D. Duval et J. Sterne, *Thérapie*, 15, 1960, p. 1256.
(4) P. Bugard, *La Presse Médicale*, 1960, p. 1785.
(5) H. Najer et R. Giudicelli, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 1231.
(6) H. Najer, R. Giudicelli, J. Menin et J. Loiseau, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2173.
(7) J.-R. Boissier, *Actualités pharmacologiques*, 12e série, Masson, Paris, p. 7.
(8) S. Courvoisier, *J. Clin. exp. Psychopath.*, 17, 1956, p. 25.

(*Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine de Paris.*)

MICROBIOLOGIE. — *Oxydation de la* L-*alanine et de la* L-*valine par l'extrait brut de spores de* Bacillus subtilis. Note (*) de M. **Jean Hermier** (1), présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'extrait brut de spores de *Bacillus subtilis* souche SJ 2 transforme la L-valine et la L-alanine en l'acide α-cétonique correspondant. Les caractères de cette réaction enzymatique conduisent à supposer que l'extrait renferme une aminoacide-déshydrogénase à DPN, distincte de la L-alanine-déshydrogénase.

O'Connor et Halvorson (2) ont démontré que la L-alanine, agent de germination de la spore de *Bacillus cereus* souche T, est métabolisée au cours de la germination par une L-alanine-déshydrogénase (AlD) qui catalyse la réaction (3), (4) :



$$\text{L-alanine} + DPN^{+} + H_2O \rightleftharpoons \text{acide pyruvique} + NH_3 + DPNH + H^{+}.$$

On ne sait pas actuellement si cette enzyme est présent dans la spore d'autres espèces de *Bacillus*.

La mise en évidence de l'AlD dans l'extrait brut de spores est compliquée par le fait que cet extrait peut renfermer un système DPNH-oxydase actif qui oxyde le DPNH formé au cours de la réaction catalysée par l'AlD et rend ainsi impossible la mesure de l'activité de l'AlD par la quantité de DPNH formé. Pour tourner cette difficulté, O'Connor et Halvorson (5) recommandent d'opérer à pH 9,4, auquel toute activité de la DPNH-oxydase est supprimée et qui représente en même temps le pH optimale de l'AlD chez *B. cereus* souche T. Au contraire, à pH 7, la DPNH-oxydase est active et ceci explique, d'après les mêmes auteurs, pourquoi Falcone, Salvatore et Covelli (6), opérant à pH 7, n'ont pas réussi à mettre l'AlD en évidence dans la spore de *B. subtilis*.

Puisque la L-alanine est un agent de germination de *B. subtilis* souche SJ 2 (7), (8), nous avons recherché l'AlD dans l'extrait brut des spores de cette souche. Contrairement à ce qui se passe chez *B. cereus*, nous avons constaté que l'activité de la DPNH-oxydase restait importante à pH 9,4, et nous avons été conduit à mettre en œuvre une autre technique de mesure de l'activité de l'AlD. Nous avons utilisé, comme substrat, de l'alanine et de la valine contenant un atome de carbone 14 : nous avons identifié l'acide cétonique formé par chromatographie sur papier et mesuré sa radioactivité. Ces deux acides aminés ont été choisis parce qu'ils sont des agents de germination chez *B. subtilis* souche SJ 2 (7), (8) et également des substrats de l'AlD (9).

Techniques. — 100 mg de spores — chauffées au préalable à 100°C pendant 1 h — dans 7 ml de tampon bicarbonate 0,1 M à pH 9,4 sont broyés en présence de 18 g de perles de verre Ballotini n° 12 dans un

broyeur Mickle. Le produit obtenu après 30 mn de broyage à une température comprise entre 4 et 10°C est centrifugé à 27 000 g pendant 15 mn à 4°C et le surnageant constitue l'extrait brut.

Le mélange réactionnel a la composition suivante :

— 1 ml d'extrait brut (en tampon bicarbonate pH 9,4);

— 0,1 ml d'une solution aqueuse, soit de DL-alanine carboxyle ^{14}C, 6,95 mM, soit de DL-valine ^{14}C-4, 8,35 mM;

— 0,1 ml d'une solution aqueuse, soit de L-alanine, soit de L-valine non marquées (ou 0,1 ml d'eau distillée);

— 0,1 ml d'une solution aqueuse de DPN ou de TPN 10 mM.

Ce mélange réactionnel est incubé à 30°C dans un tube pendant 60 mn, puis des prélèvements de 10 μl sont immédiatement déposés sur une feuille de papier Whatman n° 1 et séchés.

Après migration dans le solvant butanol-acide formique-eau (7,5/1,5/1) et séchage de la feuille de papier, celle-ci est découpée en bandes qui sont analysées dans un radiochromatographe automatique équipé d'un compteur à circulation.

Au cours d'essais préliminaires, on a recherché la formation éventuelle de gaz carbonique radioactif au cours de la réaction : des quantités négligeables, inférieures à 100 coups/mn pour l'ensemble du mélange réactionnel, ont pu être détectées quand le substrat était constitué par la L-alanine.

Quantité d'acide cétonique formé (Q_{ac}) *après* 60 mn *de réaction à* 30°C.

Composition du mélange réactionnel (μmoles/ml).				Quantité d'acide cétonique formé
DPN.	TPN.	L-alanine.	L-valine.	(Q_{ac}) (10^{-3} μmoles/ml).
0,83	–	0,28	–	0,56
–	0,83	0,28	–	0
–	–	0,28	–	0
0,83	–	–	0,34	3,29
–	0,83	–	0,34	0,27
–	–	–	0,34	0,54
0,83	–	2,5	–	3,05
0,83	–	10	–	16,6
0,83	–	20	–	36,2
0,83	–	40	–	58,8
0,83	–	–	2,5	9,37
0,83	–	–	10	18,0
0,83	–	–	20	12,2
0,83	–	–	40	0

Résultats et conclusion. — La chromatographie du mélange réactionnel contenant du DPN ne montre, en dehors de la tache radioactive de l'acide aminé, qu'une autre tache radioactive de même R_f que l'acide α-cétonique correspondant à l'acide aminé (acide pyruvique pour l'alanine, acide α-céto-

isovalérianique pour la valine). Le tableau montre que la quantité d'acide cétonique formé en 60 mn (soit Q_{ac}) est considérablement diminuée ou même nulle quand on supprime le DPN ou quand on le remplace par le TPN. D'autre part, le tableau montre également que dans le cas de la L-alanine Q_{ac} augmente continuellement avec la concentration en acide aminé, alors que dans le cas de la L-valine une valeur maximale de Q_{ac} est atteinte lorsque la concentration de cet acide est de 0,01 M; pour des concentrations plus élevées en valine Q_{ac} diminue et devient nulle; ce dernier phénomène n'a pas été signalé pour l'AlD ([9]). On remarquera que, pour les concentrations en substrat inférieures ou égales à 0,01 M, Q_{ac} a la valeur la plus élevée quand le substrat est constitué par la L-valine, alors que d'après les résultats de O'Connor et Halvorson ([9]), dans le cas de l'AlD, le rapport des vitesses initiales pour la L-alanine et la L-valine est de 600.

En conclusion l'oxydation de la L-valine par l'extrait brut de spores peut s'expliquer par la présence dans ce dernier d'une aminoacide-déshydrogénase à DPN. Cette enzyme ne peut être ni l'AlD, comme on l'a vu plus haut, ni la déshydrogénase de l'acide L-glutamique qui est spécifique de l'acide L-glutamique ([10]). En attendant une caractérisation plus complète de cette déshydrogénase, nous proposons de la dénommer au moins provisoirement « L-valine-déshydrogénase ».

Quant à l'oxydation de la L-alanine elle peut être expliquée par la présence, soit de la « L-valine-déshydrogénase », soit de l'AlD. On retrouve ici le problème posé par l'induction de la phase initiale de la germination par les acides aminés ([8]) : la première étape du métabolisme de la L-valine et de la L-alanine est-elle catalysée par le même système enzymatique ou par deux systèmes enzymatiques différents ? Seuls l'isolement et la purification du (ou des) système(s) en cause peuvent permettre de répondre à cette question.

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) Avec la collaboration technique de M[lle] Micheline Rousseau. Ce travail a bénéficié d'une subvention de l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique (Contrat n° 30).

(2) R. J. O'Connor et H. O. Halvorson, *J. Bact.*, 82, 1961, p. 706.

(3) J. M. Wiame et A. Pierard, *Nature*, 176, 1955, p. 1073.

(4) Abréviations : DPN, diphosphopyridine nucléotide; DPNH, diphosphopyridine nucléotide réduit; TPN, triphosphopyridine nucléotide.

(5) R. J. O'Connor et H. O. Halvorson, *Arch. Biochem. Biophys.*, 91, 1960, p. 290.

(6) G. Falcone, G. Salvatore et I. Covelli, *Biochim. Biophys. Acta*, 36, 1959, p. 390.

(7) J. Hermier, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 195.

(8) J. Hermier, *Ann. Inst. Pasteur*, 1962 (sous presse).

(9) R. J. O'Connor et H. Halvorson, *Biochim. Biophys. Acta*, 48, 1961, p. 47.

(10) H. J. Strecker, *Arch. Biochem. Biophys.*, 32, 1951, p. 448.

(*Station Centrale de Microbiologie et Recherches laitières, Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Les bactériocines, éléments taxonomiques éventuels pour certaines bactéries.* Note de M. **Yves Hamon** et Mme **Yvonne Péron**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Les bactériocines sont des particules antibiotiques, de nature glucido-lipidoprotéinique (colicines, pyocines) ou protéinique (mégacines) qui tuent les bactéries après s'être fixées à leur surface au niveau d'un récepteur. Leur spécificité d'action qui est conditionnée par la présence de ce récepteur de fixation, est étroite : à de rares exceptions près, les bactériocines n'agissent que sur certaines souches de l'espèce productrice et parfois sur des cultures appartenant aux espèces ou genres voisins. Comme elles sont produites par des microbes appartenant à toutes les classes des *Eubacteria* et des *Mycobacteria*, on conçoit que la recherche de l'activité d'antibiotiques aussi répandus puisse contribuer à préciser la position taxonomique de certaines bactéries difficiles à classer. Nous donnons ci-après quelques exemples illustrant les possibilités qu'offre dans ce domaine l'étude de la spécificité de ces agents :

a. Les divers manuels de classification des bactéries situent le genre *Serratia* soit dans la famille des *Pseudomonadaceæ*, soit dans celle des *Enterobacteriaceæ*. Bien qu'un grand nombre d'auteurs se rallient actuellement à leur incorporation parmi les *Enterobacteriaceæ*, la controverse suscitée par leur classification ne semble pas close [1]. Or, les 85 cultures de *Serratia* diverses (*S. marcescens*, *S. kilensis*, *S. plymuthicum*) que nous avons étudiées, élaborent *sans exception* des bactériocines (marcescines) qui se différencient des autres familles de bactériocines [2]. La plupart des cultures produisent un complexe de deux fractions bactériociniques : 1° une fraction active uniquement sur les *Serratia*; 2° une fraction très peu (ou pas) inhibitrice pour les *Serratia*, mais active sur les *E. coli*. Cette inhibition très fréquente des *E. coli* par les marcescines, l'indifférence des *Pseudomonas* et *Xanthomonas* à ces agents constituent, à notre avis, des arguments en faveur de l'appartenance des *Serratia* aux *Enterobacteriaceæ*. Cela confirme l'opinion qu'a émise Kauffmann [3] d'après les propriétés biochimiques des *Serratia*.

b. Un problème analogue à celui des *Serratia* se pose pour les *Erwinia*, ce genre étant classé selon les auteurs soit dans la famille des *Pseudomonadaceæ*, soit dans celle des *Enterobacteriaceæ* [1]. Pour tenter d'apporter notre contribution à l'étude de ce problème, nous avons recherché la gamme d'activité des bactériocines produites par les *Erwinia* [4] (carotovoricines) : outre leur action sur diverses cultures du même genre, ces bactériocines inhibent des cultures appartenant, d'une part, à la famille des *Enterobacteriaceæ* (*E. coli*, *Serratia* diverses) et, d'autre part, aux *Pseudomonadaceæ* (*P. fluorescens*, *Xanthomonas* variés).

L'étude de la spécificité d'action des carotovoricines ne nous permettant pas de préciser, comme pour les *Serratia*, la position taxonomique du genre *Erwinia*, nous avons alors procédé aux essais suivants : 1° recherche de la sensibilité des *Erwinia* à un grand nombre de phages divers et de bactériocines (colicines), marcescines, fluocines et pyocines) : seules, la marcescine n° 18 et la fluocine R 20 agissent sur quelques-unes de nos cultures d'*Erwinia* (B 179 et B 374); en outre, deux bactériophages virulents (α et β) actifs sur les souches B, K 12 S d'*E. coli*, 4 d'*Aerobacter ærogenes* et 5 de *Klebsiella* sp., lysent également quelques cultures d'*Erwinia* (B 179 est très sensible à ces phages); 2° recherche de la formation par les *Erwinia* de substances antibiotiques solubles, sans rapport avec les bactériocines, très diffusibles, qui sont responsables des actions antagonistes réciproques très importantes observées fréquemment parmi les espèces de la famille des *Pseudomonadaceæ* [emploi de la technique de Fredericq et Levine ([5])] : les neuf cultures d'*Erwinia* examinées selon cette technique n'exercent sur les cultures de *Pseudomonas*, *Xanthomonas*, d'*E. coli* et *Serratia* diverses que des actions rares et peu intenses.

La sensibilité des *Erwinia* à quelques coliphages, l'absence de production des substances antibiotiques très diffusibles précitées sont, à notre avis, des arguments en faveur de l'appartenance de ce genre à la famille des *Enterobacteriaceæ*, ce qui confirme la position taxonomique que leur a attribué récemment Kauffmann par ses études biochimiques ([3]). Il convient de remarquer, cependant, que les bactériocines élaborées par l'ensemble des espèces formant la famille des *Enterobacteriaceæ* sont des colicines, excepté celles que produisent les *Erwinia* et les *Serratia* qui possèdent une spécificité propre à leur genre respectif et diffèrent nettement des colicines; cette constatation révèle l'individualité des *Erwinia* et des *Serratia* qui devraient, à notre avis, figurer dans un *groupe à part* au sein de cette famille.

c. D'après les classifications actuelles, le genre *Aeromonas* appartient à la famille de *Pseudomonadaceæ* et rassemble des bacilles gram-négatifs généralement mobiles par des cils polaires, qui font fermenter les glucides selon un processus semblable à celui qu'utilisent les coliformes. Stevenson ([6]), étudiant les propriétés biochimiques et le mode de ciliation de deux cultures d'*A. marginata*, suggère que toutes les souches du genre *Aeromonas* ne sont que des variétés non pigmentées de *Serratia*. Or, l'étude de quatre souches d'*Aeromonas* (U 14 et U 15 d'*A. liquefaciens*, Leetown et Canada d'*A. salmonicida*) nous a permis de constater que ces cultures n'élaborent aucune bactériocine active sur les *Serratia* et que les marcescines sont sans effet sur ces quatre cultures d'*Aeromonas*. Ces dernières ne se comportent donc pas comme des *Serratia* ([7]).

d. Les bactéries de l'espèce « *Xanthomonas uredovorus* » présentent quelques caractères biochimiques (processus fermentatif et non oxydatif du métabolisme du glucose; réaction de Voges-Proskauer positive, etc.)

et morphologiques (ciliation latérale et non polaire) qui devraient, selon Hayward ([8]), les exclure du genre *Xanthomonas*. Pour tenter de préciser la position taxonomique de ces bactéries nous avons effectué l'étude détaillée de cinq de ces souches (B 160, B 283, B 284, B 285 et B 620); nos résultats peuvent se résumer ainsi : 1° les souches B 283, B 284 et B 620 sont bactériocinogènes; en employant la technique de Gratia et Fredericq ([5]), elles agissent sur d'autres cultures de la même espèce, mais elles sont sans effet sur les cultures de *Xanthomonas*. La recherche du pouvoir inhibiteur de ces bactériocines sur huit souches typiques d'*Erwinia* montre que la bactériocine B 620 inhibe la souche B 374 d'*E. carotovora*; 2° la sensibilité de ces cultures à de nombreuses bactériocines (colicines, marcescines, pyocines, fluocines) a été recherchée; seules, la marcescine n° 18 et la fluocine Pc 117 inhibent le développement des cultures B 160, B 284 et B 285; 3° les souches B 283 et B 284 sont lysogènes entre elles; leurs bactériophages n'ont pas d'action sur les cultures d'*Erwinia* ou de *Xanthomonas* que nous avons examinées; d'autre part, nous n'avons trouvé, parmi les *Erwinia* et les *Xanthomonas*, aucun bactériophage de lysogénéité, actif sur les souches de « *X. uredovorus* »; 4° les deux phages α et β signalés au paragraphe *b*, qui sont actifs sur la souche B 179 d'*E. carotovora* lysent également les souches B 160, B 284 et B 285 de « *X. uredovorus* ». Parmi les bactériophages que nous avons isolés des eaux d'égout, quelques phages tempérés actifs sur « *X. uredovorus* » lysent les cultures B 179 et B 523 d'*E. carotovora*, mais n'agissent pas sur les cultures de *Xanthomonas* typiques; inversement, les phages virulents actifs sur les cultures de *Xanthomonas* typiques ne lysent ni les cultures de « *X. uredovorus* » ni les cultures d'*Erwinia* typiques.

Le comportement des souches étiquetées « *Xanthomonas uredovorus* » se superposent donc étroitement à celui qui a été observé lors de l'étude des *Erwinia* typiques; il rapproche donc ces souches de celles du genre *Erwinia*.

(1) *Colloque annuel de la S. F. M. Ann. Inst. Pasteur*, 1961, suppl. du numéro de juin.
(2) Y. Hamon et Y. Péron, *Ann. Inst. Pasteur*, 100, 1961, p. 818.
(3) F. Kauffmann, *Inst. Bull. Bact. Nom. Taxon.*, 9, 1959, p. 1.
(4) Y. Hamon et Y. Péron, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 913.
(5) P. Fredericq, *Ann. Rev. Microb.*, 11, 1957, p. 7.
(6) J. P. Stevenson, *J. Gen. Microb.*, 21, 1959, p. 366.
(7) P. V. Liu, *J. Gen. Microb.*, 24, 1961, p. 145.
(8) A. C. Hayward et W. Hodgkiss, *J. Gen. Microb.*, 26, 1961, p. 133.

VIROLOGIE. — *Culture de tissus. Présence d'autoinhibiteurs de la croissance dans le liquide surnageant des cultures de cellules de Mammifères.* Note (*) de M. **Philippe Daniel**, présentée par M. Pierre Lépine.

Les liquides surnageants des cultures de tissus humains, simiens et murins, concentrés une centaine de fois, inhibent la croissance et modifient la morphologie des cellules correspondantes. Cette propriété s'exerce sur les cellules de même origine que celles qui ont été en contact avec les liquides surnageants. Elle résiste partiellement au chauffage à 56°C pendant 30 mn, et n'est pas éliminée par dialyse à travers une membrane de cellophane.

Les tissus animaux cultivés *in vitro* subissent rapidement dès la mise en culture de nombreuses transformations morphologiques et physiologiques considérées en premier par Champy [1] comme une dédifférenciation. La perte de la structure, les changements de la morphologie cellulaire, l'apparition d'une multiplication active ne constituent pas les manifestations les plus facilement observables.

D'autres transformations d'ordre biochimique se superposent aux transformations morphologiques et physiologiques. En particulier des travaux récents font état d'une déperdition des enzymes intracellulaires durant la vie *in vitro*. Ainsi Kovacs [2] a retrouvé de nombreuses enzymes dans le liquide surnageant des cultures cellulaires de rein de singe, tandis que Warburg, Gawehn et Geissler [3] ont constaté que la concentration en catalase diminue fortement dans les cellules du rein de singe cultivées *in vitro*.

Il a paru intéressant de rechercher s'il n'y avait pas une relation entre cette perte de matériel intracellulaire et certaines modifications subies par les tissus cultivés *in vitro*. Pour ce faire, des cultures cellulaires d'origine variée ont été mises au contact de liquides surnageants concentrés provenant de cultures cellulaires de même type.

Les cellules utilisées étaient des cellules rénales et amniotiques humaines, des cellules rénales de singe et des cellules embryonnaires de souris cultivées en première explantation dans des boîtes de Roux de 1 l. Après formation d'une couche cellulaire complète le milieu nutritif de ces cultures était remplacé par le même milieu dépourvu de sérum. Il s'agissait soit d'un milieu synthétique à base d'hydrolysat de caséine [4], soit du milieu de Eagle [5].

Les liquides surnageants des cultures étaient recueillis après 3 jours d'incubation à 37°C, et refroidis à 4°C. Une solution saturée de sulfate d'ammonium était ajoutée jusqu'à l'obtention d'une concentration de 70 % et le mélange, à pH 6, conservé à 4°C pendant une nuit. Le précipité très faible formé était sédimenté par centrifugation à 5 000 rotations/mn pendant 30 mn ou à 2 000 rotations/mn pendant 1 h. Le culot de centrifugation était repris par un soluté chlorure sodique isotonique sous un

volume 100 fois plus faible que le volume initial du liquide surnageant. Le soluté obtenu était ensuite dialysé pendant 48 h à 4°C contre le milieu nutritif et mis au contact des cultures de tissus.



Fig. 1. — Culture de cellules de rein de singe cynocénophale âgée de 9 jours (G × 192).



Fig. 2. — Culture de cellules de rein de singe du même âge que le témoin de la figure 1, mais traitée depuis 4 jours par un liquide surnageant de cellules de rein de singe concentré 100 fois (G × 192).

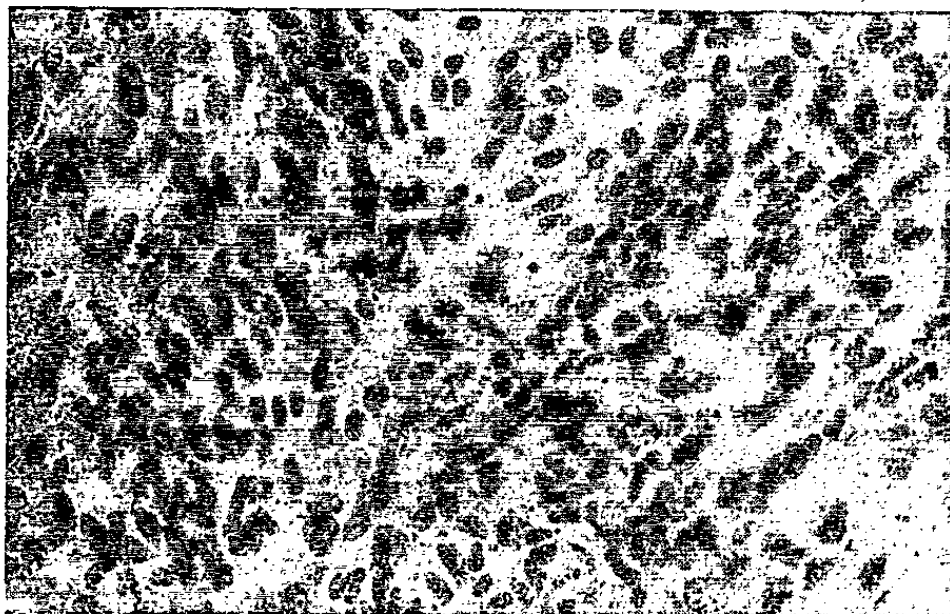


Fig. 3. — Culture de cellules de rein de singe traitée comme la culture de la figure 2, mais remise en présence du milieu normal pendant 3 jours (G × 192).

Les liquides surnageants ainsi concentrés et additionnés de 10 % de sérum de cheval ou de bœuf inhibaient la croissance des cellules homologues, c'est-à-dire que les surnageants concentrés de cellules de rein de singe inhibaient la croissance des cellules de rein de singe mais non les cellules rénales ou amniotiques humaines et *vice versa*.

L'arrêt de la croissance s'accompagnait d'altérations morphologiques d'intensité variable selon le système en cause, marquées surtout par une tendance à l'élongation des cellules qui prenaient une forme fibrocytique. Avec les cellules de rein de singe et d'embryons de souris des éléments nécrotiques disséminés apparaissaient dans les cultures traitées.

Cette activité était réversible par renouvellement du milieu contenant le surnageant concentré par du milieu nutritif ordinaire. La croissance reprenait alors activement et les cultures atteignaient la même densité cellulaire que les témoins. Avec les cellules de rein de singe la morphologie cellulaire des cultures récupérées était cependant beaucoup plus uniforme que dans les cultures témoins (*fig.* 1, 2 et 3).

Le principe actif présent dans les surnageants était partiellement détruit par chauffage de 30 mn à 56°C.

Les liquides surnageants des cultures cellulaires expérimentées contiennent donc des facteurs inhibiteurs de la croissance cellulaire non dialysables, partiellement thermolabiles à 56°C et spécifiques de l'espèce considérée. Bien qu'il ne s'agisse là que d'une pure hypothèse on peut se demander si de tels inhibiteurs n'existent pas naturellement dans les cellules d'un organisme. Ce serait alors la baisse de la concentration de ces inhibiteurs pendant la vie *in vitro* qui déclencherait la multiplication cellulaire.

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) CH. CHAMPY, *Archiv. de Zool. Exper.*, 60, 1920.
(2) E. KOVACS, *Canad. J. Bioch. Physiol.*, 34, 1956, p. 273.
(3) O. WARBURG, K. GAWEHN et A. W. GEISSLER, *Z. Naturforsch.*, 13, 1958, p. 558.
(4) P. LEPINE, PH. DANIEL, J. PELMONT et P. SLIZEWICZ, *Ann. Inst. Pasteur*, 92, 1957, p. 567.
(5) H. EAGLE, *Science*, 122, 1955, p. 501.

(*Département de Microbiologie, Faculté de Médecine, Université Laval, Québec, Canada.*)

SÉROLOGIE. — *Influence de la race du Mouton dans la détermination du taux de complément hémolytique.* Note (*) de MM. **Roger Audran**, **Jean Moullec** et **Pierre Millot**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

Le dosage, par la méthode à 50 % d'hémolyse, d'un même complément de cobaye montre que le taux mesuré dépend du mouton qui a fourni les globules rouges, et qu'il dépend de la race à laquelle appartient celui-ci. Ces différences sont déjà appréciables entre certaines des races métropolitaines que nous avons étudiées (Préalpe, Ile-de-France, Limousine, Mérinos d'Arles); elles sont très importantes entre ces races et celle des Bouchara d'Afrique du Nord.

Le dosage du complément sérique est basé sur l'utilisation du phénomène d'hémolyse. Le système hémolytique le plus courant est constitué par des globules rouges de mouton sensibilisés par une hémolysine anti-globules rouges de mouton. L'activité complémentaire est appréciée en mesurant la plus petite quantité de sérum capable d'hémloyser une quantité donnée de globules rouges sensibilisés, dans un système où sont maintenus constants le volume, la concentration ionique, la température, et le temps de réaction.

Parmi les éléments de la réaction, les globules rouges ne peuvent être conservés indéfiniment. Au cours d'un travail de longue durée, on doit les renouveler. S'il est souhaitable de prélever du sang au même mouton, comme le conseille Laporte (2), cela n'est pas toujours possible. Or, plusieurs auteurs, dont Soulier (4), ont signalé des différences, qui ne sont pas négligeables, observées dans les dosages faits avec des globules rouges provenant de moutons différents, il s'agissait en l'occurence de moutons d'abattoir.

Si de telles différences existent, elles peuvent être une cause importante d'imprécision lorsqu'on veut comparer des résultats de plusieurs séries d'expériences, surtout quand ces expériences ont été faites par des auteurs différents. Pour nous en rendre compte, nous avons dosé simultanément un même complément de cobaye, en sensibilisant des globules rouges prélevés à 44 moutons appartenant à cinq races différentes, quatre d'entre elles sont des races métropolitaines : Préalpe, Ile-de-France, Limousine, Mérinos d'Arles; l'autre est d'Afrique du Nord : Bouchara.

Technique de dosage du complément. — La technique utilisée pour la détermination du taux du complément sérique est la méthode d'hémolyse à 50 % (1). La courbe d'hémolyse est tracée expérimentalement (3). Des précautions rigoureuses sont observées relatives à la qualité de l'eau distillée et au nettoyage de la verrerie (2).

Protocole expérimental. — Les 44 moutons étudiés se répartissent ainsi :

— 10 appartenaient à la race Préalpe;
— 10 » » Ile-de-France;
— 8 » » Limousine;
— 10 » » Mérinos d'Arles;
— 6 » » Bouchara d'Afrique du Nord.

Les échantillons de sang ont été prélevés le même jour dans la solution d'Alsever. Les dosages ont eu lieu le troisième jour. Nous avons dosé le même sérum de cobaye avec les 44 échantillons de globules rouges, au cours d'une seule séance. Les globules rouges étaient sensibilisés dans des conditions identiques par la même dose de sérum hémolytique.

Des différences éventuelles dans la résistance à l'hémolyse devaient se traduire par des différences dans les taux de complément suivant les échantillons de globules rouges considérés.

Le taux de complément figurant dans le tableau est la moyenne de plusieurs mesures : 5 pour la race Préalpe, et 2 pour les autres.

Résultats. — Les résultats figurent dans le tableau.

	Préalpes.	Ile-de-France.	Limousins.	Mérinos d'Arles.	Bouchara.
1	165,7	175,3	163,5	168,9	131,7
2	163,7	165,4	160,6	172,6	130,9
3	156,3	184,6	170,1	173,7	120,0
4	175,4	177,0	157,2	173,8	150,3
5	180,6	176,5	144,4	167,7	164,4
6	186,7	175,0	160,9	150,0	131,2
7	159,7	161,8	170,1	166,6	-
8	159,8	173,1	150,0	168,9	-
9	169,4	144,7	-	162,0	-
10	171,1	180,4	-	172,5	-
Moyenne	168,8	171,4	159,6	167,7	138,1
Écart-type	9,8	11,5	9,0	7,2	16,2
Écart-type de la moyenne	3,1	3,6	3,2	2,3	6,6

La comparaison, deux à deux, des moyennes des cinq séries montre :

1° que les moyennes des échantillons prélevés sur les races Préalpes, Ile-de-France, et Mérinos d'Arles, ne diffèrent pas significativement entre elles;

2° que la moyenne de l'échantillon de la race Limousine diffère significativement de celle des échantillons de la race Ile-de France ($t = 2{,}377$, $\nu = 16$, $0{,}02 < P < 0{,}05$) et de la race Mérinos d'Arles ($t = 2{,}121$, $\nu = 16$, $P = 0{,}05$). On atteint presque le seuil de signification avec la moyenne de l'échantillon de la race Préalpes ($t = 2{,}050$, $\nu = 16$, P légèrement supérieur à 0,05);

3° que la moyenne des résultats portant sur l'échantillon de la race Bouchara d'Afrique du Nord diffère très significativement de celle concernant les quatre autres échantillons :

	t.	ν.	P.
Préalpes..................	4,772	16	<0,001
Ile-de-France..............	4,832	14	<0,001
Limousin..................	3,184	12	0,01<P<0,001
Mérinos d'Arles............	5,085	14	<0,001

Signalons en terminant que l'analyse des résultats des cinq dosages effectués en employant chaque fois les globules rouges de la race Préalpes n'a montré entre les moyennes de ces cinq séries aucune différence significative.

(*) Séance du 2 avril 1962.
(1) R. AUDRAN, *Transfusion*, 2, 1959, p. 29.
(2) R. LAPORTE, L. HARDRE DE LOOZE et R. SILLARD, *Ann. Inst. Pasteur*, 89, 1955, p. 16.
(3) P. ROULIER, *Rev. Trav. Inst. Nat. Hyg.*, 4, 1952, p. 823.
(4) J.-P. SOULIER, *Rev. Franç. Études Clin. et Biol.*, 1, 1956, p. 4.

(*Centre National de Transfusion sanguine, Paris*
et *Centre National de la Recherche agronomique, Jouy-en-Josas.*)

IMMUNOCHIMIE. — *Sur le comportement particulier de certains anticorps antiallotypes.* Note (*) de M. **Jacques Oudin**, présentée par M. René Dujarric de la Rivière.

Dans la spécificité antigénique de certaines protéines, il est possible d'étudier expérimentalement des éléments plus restreints que les motifs allotypiques. L'anticorps, non précipitant à lui seul, contre un de ces éléments, le devient en présence d'un anticorps (lui-même non précipitant) contre un autre élément porté par la même molécule de protéine.

Dans une publication récente [1] plusieurs séries d'observations ayant trait aux globulines γ ont été exposées, dont les deux suivantes concernaient l'allotypie des globulines γ du sérum de Lapin [2].

1° La réaction comparée des anticorps anti-*b* et anti-*f* avec un sérum non immun $b^+ f^+$ et avec un mélange de deux sérums $b^+ f^0$ et $b^0 f^+$ a conduit à supposer que les spécificités *b* et *f* présentes dans un même sérum étaient, au moins pour une part importante, portées par les mêmes molécules de protéine. Selon la généralisation de cette hypothèse, deux spécificités régies respectivement par des gènes des deux séries d'allèles [2] se trouveraient réunies sur la plupart des molécules d'allotypes.

2° Une partie importante des anticorps d'un immunsérum de Lapin à la fois anti-*a*, anti-*b* et anti-*c* ne précipitaient qu'avec les sérums qui contenaient à la fois les spécificités *a* et *b* ou *a* et *c* et qui étaient par conséquent supposés contenir des molécules mixtes d'allotypes *ab* et *ac*. Ces anticorps étaient ceux qui persistaient après l'épuisement de l'immunsérum par un sérum $a^+ b^0$ et par un sérum $a^0 b^+$. Cette observation avait conduit à l'hypothèse que chacune des molécules d'anticorps qui se comportaient ainsi pouvait se combiner avec deux groupements spécifiques appartenant aux motifs allotypiques *a* et *b* ou *a* et *c*. Il n'a pas été possible de rechercher si des anticorps précipitables seulement par un sérum $a^+ b^+$ ou $a^+ c^+$ pouvaient être trouvés dans un mélange de deux immunsérums, l'un anti-*a*, l'autre anti-*b* ou anti-*c*. Pour cela, il aurait été nécessaire en effet que, non seulement l'immunsérum anti-*a*, mais aussi l'immunsérum anti-*b* (ou anti-*c*) et le matériel immunisant qui aurait servi à préparer l'immunsérum anti-*b* (ou anti-*c*) soient tous a^0, condition très rarement remplie dans la population de lapins étudiée.

On a cherché depuis lors à préparer des anticorps ayant des propriétés semblables à l'égard des motifs allotypiques *b* et *g*. Pour cela, on a immunisé des lapins par des injections de matériel [2] contenant les spécificités *b* et *g*. Selon les animaux immunisés, le matériel immunisant était : soit du précipité spécifique préparé à partir d'immunsérums $b^+ g^+$, soit un mélange de précipités spécifiques préparés à partir de deux immunsérums $b^+ g^0$ et $b^0 g^+$ antiovalbumine. Les réactions effectuées à la suite de ces immuni-

sations [4] ont montré, dans les sérums de certains animaux immunisés, la présence d'anticorps précipitables par des sérums $b^+ g^+$ et non par des sérums $b^+ g^0$ ni $b^0 g^+$, ni par un mélange de sérums $b^+ g^0$ et $b^0 g^+$. Ces anticorps ont été trouvés non seulement chez des lapins immunisés par du matériel $b^+ g^+$, mais aussi chez des lapins immunisés par un mélange de matériel $b^+ g^0$ et de matériel $b^0 g^+$. Les réactions ont pu être effectuées, sans épuisement préalable, avec un échantillon d'immunsérum prélevé à une période assez précoce de l'immunisation pour qu'on n'y décèle pas d'activité précipitante à l'égard de l'un (sans l'autre) des motifs *b* et *g*.

On a pu disposer, dans ce cas, d'immunsérums respectivement g^0 anti-*b* et b^0 anti-*g*. Dans certains mélanges de deux sérums respectivement anti-*b* et anti-*g*, mais non dans ces immunsérums séparés, on a mis en évidence la présence d'anticorps précipitables par des sérums $b^+ g^+$ et non précipitables par des sérums $b^0 g^+$ ni par des sérums $b^+ g^0$, ni par un mélange de sérums $b^+ g^0$ et $b^0 g^+$. Cette réaction ne peut évidemment pas s'expliquer par l'existence d'anticorps dont les molécules seraient capables de se combiner avec deux motifs allotypiques différents; une autre explication était donc nécessaire.

Notre attention a été, d'autre part, attirée [5] sur l'analogie entre le comportement particulier des anticorps précipitables seulement par des molécules portant deux motifs allotypiques et les résultats d'expériences bien connues [6] sur la précipitation spécifique de certaines molécules de haptènes. Dans ces expériences, les anticorps précipitaient avec le haptène, pourvu que deux groupements spécifiques soient présents sur une même molécule de haptène, condition nécessaire à la formation de composés antigène-anticorps en chaînes de très grande longueur. En admettant l'hypothèse des molécules mixtes d'allotypes, la précipitation qu'on a observée est sans doute susceptible d'une explication analogue; il suffit de supposer, soit que l'épuisement des immunsérums en avait éliminé les anticorps contre tous les groupements spécifiques, sauf un, de chacun des deux motifs allotypiques *a* et *b* ou *a* et *c* ou *b* et *g*, soit que l'immunsérum prélevé précocement ne contenait pas encore d'anticorps en quantité appréciable contre plus d'un groupement de chaque motif. La différence est qu'ici les antigènes ne sont pas des substances de structure connue, mais des protéines naturelles dont seuls deux groupements spécifiques de structure inconnue participent à la réaction.

La précipitation d'un de nos immunsérums avec un sérum de formule *bg* peut être inhibée lorsqu'on mélange au sérum *bg* une quantité suffisante d'un sérum *ab* ou *dg*. Ceci s'explique par la présence, dans les sérums *ab* ou *dg*, de molécules capables de se combiner sans précipiter avec un des anticorps nécessaires à la précipitation. Cette inhibition explique que la précipitation soit habituellement plus faible avec un sérum de formule *abg* ou *bdg* qu'avec un sérum de formule *bg* si le premier contient des molécules mixtes *ab* ou *dg* en même temps que des molécules mixtes *bg*.

Les deux tentatives successives d'explication du comportement particulier de certains anticorps antiallotypes impliquent qu'un motif allotypique soit formé d'au moins deux groupements spécifiques; sinon les immunsérums contre un seul motif allotypique ne seraient pas précipitants. Ceci semble s'être vérifié pour le motif *b* : il est arrivé que, de deux échantillons de sérum prélevés chez des animaux différents au cours d'immunisations anti-*b*, aucun ne soit précipitant à lui seul alors que leur mélange était précipitant à l'égard des sérums b^+. L'explication vraisemblable est que les deux immunsérums réagissaient respectivement avec deux groupements différents faisant partie tous deux du motif *b*. Il est d'ailleurs incertain que deux immunsérums, dont aucun n'est précipitant à lui seul mais qui deviennent précipitants lorsqu'on les mélange, ne contiennent chacun d'anticorps que contre un seul groupement spécifique. Il se peut que chacun de ces immunsérums contienne des anticorps contre deux ou plus de deux groupements formant un ensemble tel que la combinaison de l'un d'eux avec son anticorps empêche stériquement la combinaison des autres groupements. Il résulte des observations qui précèdent que le nombre des ensembles ainsi définis qui sont présents en un seul exemplaire sur les molécules de protéines et qui constituent un motif allotypique est probablement petit tout en étant d'au moins deux pour chaque motif.

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) J. Oudin, *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 5, 1961, p. 358.

(2) Les six principales des spécificités allotypiques [c'est-à-dire des spécificités antigéniques trouvées chez certains individus d'une même espèce animale et non chez tous (3)] qui avaient été observées ont été désignées par *a*, *b*, *c*, *d*, *f*, *g*. Les six gènes qui les régissent sont apparemment répartis en deux séries de trois allèles : *b*, *c*, *d*, et *a*, *f*, *g* (3). Un sérum a^+ est un sérum où l'on a decelé la spécificité *a*; un sérum a^0 est un sérum où la spécificité *a* n'a pas été decelée.

(3) J. Oudin, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2489 et 2606; 250, 1960, p. 770; *J. Exp. Med.*, 112, 1960, p. 107 et 125.

(4) Réactions de précipitation à l'interface en milieu liquide ou réactions en milieu gélifié (diffusion simple en tubes).

(5) D. W. Talmage, Communication personnelle.

(6) L. Pauling, D. Pressman et D. H. Campbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 330.

(*Institut Pasteur, Service d'Immunochimie analytique, Paris.*)

ENZYMOLOGIE. — *Étude immunochimique de la levane-sucrase de* B. Subtilis : I. *Mise en évidence d'anticorps antilevane-sucrase.* Note (*) de Mlle **Yvonne Joyeux** et M. **Raymond Dedonder**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Des anticorps précipitants ont été obtenus en immunisant des lapins avec des préparations de lévane-sucrase de *B. subtilis*. Ces anticorps ont permis de suivre la purification des préparations de l'enzyme au cours du fractionnement. Les lévane-sucrases endo- et exocellulaires apparaissent immunologiquement identiques.

La lévane-sucrase (L. S.) est une enzyme qui synthétise les lévanes à partir du saccharose. La L. S. de *B. subtilis* est une enzyme inductible et partiellement exocellulaire ([1]). Nous avons immunisé des Lapins avec des préparations de lévane-sucrase exocellulaire et obtenu des anticorps anti L. S.

Matériel et techniques. — A. *Préparations de L. S.* — Elles sont définies par leur activité spécifique (A. S.), nombre d'unités L. S. ([1]) par milligramme d'azote protéique, et le stade dans le processus de purification.

La L. S. exocellulaire est préparée à partir du surnageant d'une culture sur saccharose par précipitation à pH 4,2 par de l'éthanol à 48 %. Le précipité redissous est fractionné par Am_2SO_4 : 0-50 % de saturation : précipité *a*; 50-65 % de saturation : précipité *b*; 65-95 % de saturation : précipité *c*. Cette dernière fraction est ensuite chromatographiée sur colonne de diéthylaminoéthylcellulose (DEAE). Les préparations les plus pures ont une A. S. de 2 400 ([2]).

Pour l'immunisation nous avons utilisé deux préparations : préparation I correspondant à un précipité *b*, A. S. : 250; préparation II provenant d'un pic sur DEAE : A. S. : 1500.

La L. S. endocellulaire a été obtenue après broyage sonique de microbes lavés par un fractionnement par Am_2SO_4. La fraction utilisée correspond à 65-95 % de saturation.

B. *Immunisation des animaux et obtention des sérums.* — La préparation I est injectée à cinq lapins au moyen de la technique de Freund ([3]) : une injection de 2 ml (120 μg d'azote), avec l'adjuvant, est faite par voie sous-cutanée. Six semaines après on pratique deux injections intraveineuses de 1 ml contenant 60 μg d'azote à 4 jours d'intervalle.

La préparation II est injectée à trois lapins par voie intraveineuse : huit injections, à raison de deux injections par semaine pendant quatre semaines avec des quantités croissant de 20,5 à 82,0 μg d'azote. Douze jours après la dernière injection on fait une injection intraveineuse de rappel de 1,5 ml contenant 61,5 μg d'azote.

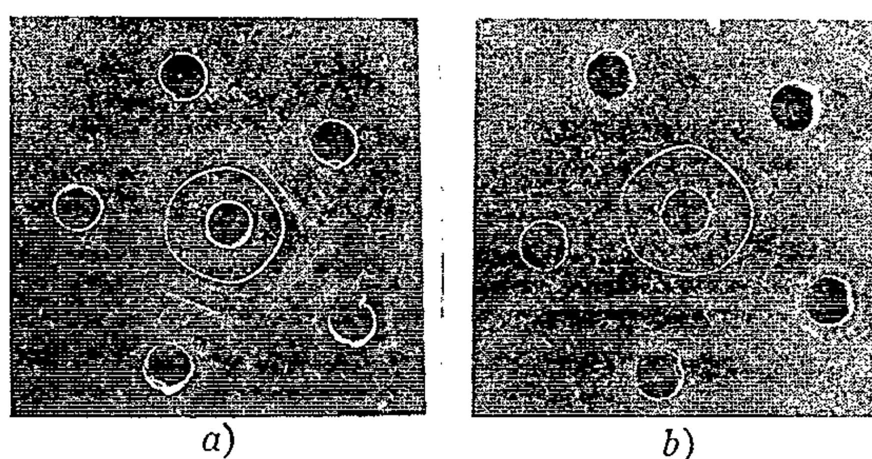
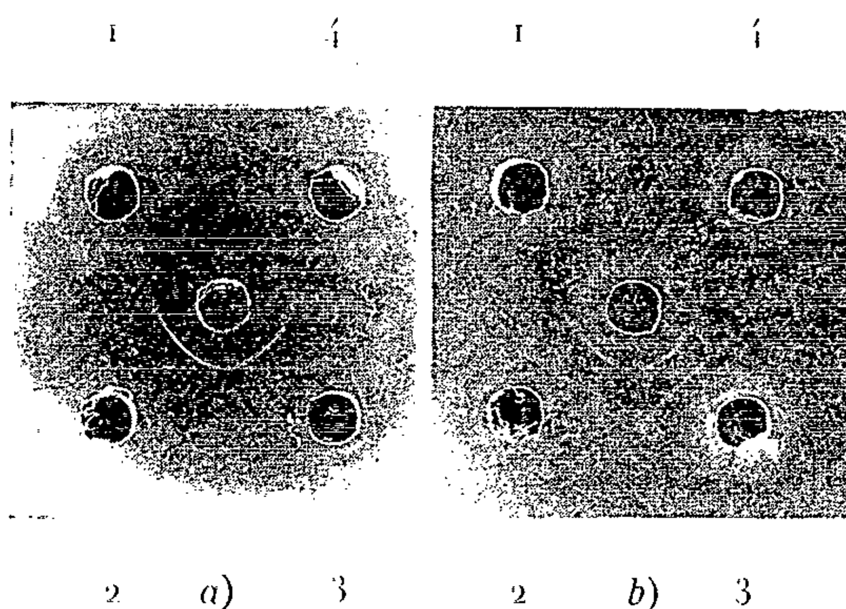


Fig. 1. — Au centre L.S.I., à la périphérie; *a*, 5 sérums anti-I; *b*, 5 sérums anti-I absorbés.

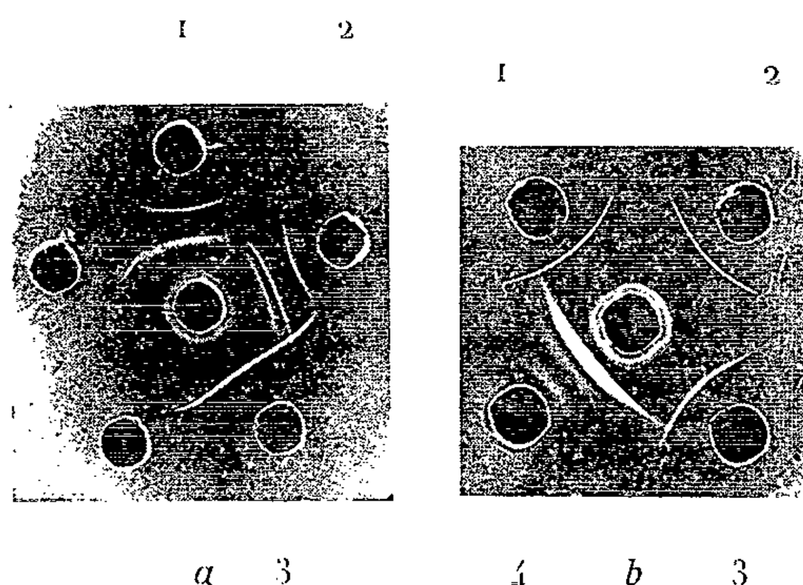
1 4 1 4



2 *a*) 3 2 *b*) 3

Fig. 2. — *a*, au centre L. S. II; 1, sérum non immun; 2-3 et 4, sérums anti-II; *b*, au centre L. S. III, 1-2, sérums anti-II; 3, sérums anti-I; 4, sérum non immun.

1 2 1 2



a 3 4 *b* 3

Fig. 3. — Au centre anti-I; à la périphérie : *a*. 1 et 2, préparations de L.S. au stade précipité *c*; 3, préparations L. S. passée sur DEAE; *b*. 1, 2 et 3, préparations L. S. passée sur DEAE; 4, préparation L. S. précipité *b*.

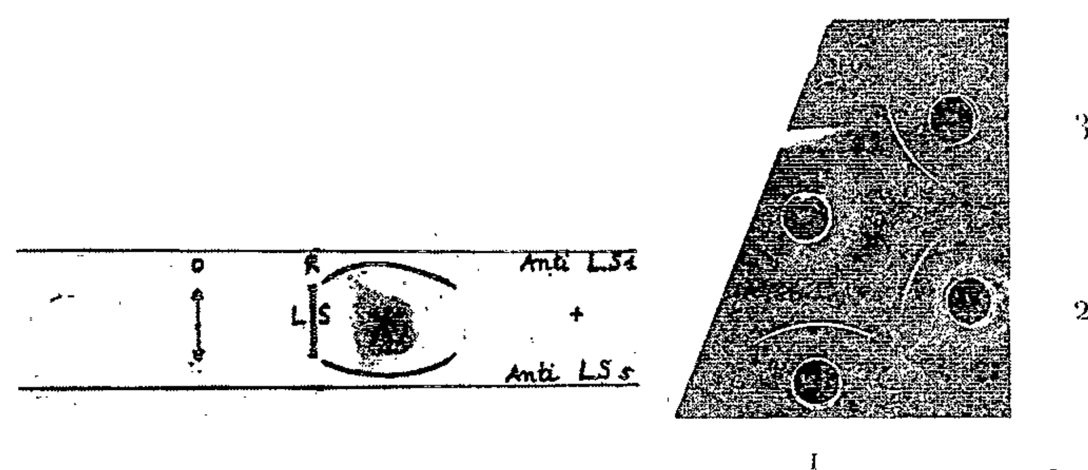


Fig. 4. — R, réservoir de départ; O, point d'électroosmose, en lignes parallèles deux sérums anti-I.

Fig. 5. — Au centre sérum anti-I; 1 et 3, préparations de L.S. exocellulaire; 2, préparation de L.S. endocellulaire.

Les lapins des deux séries sont « saignés à la carotide » trois jours après la dernière injection.

Les sérums sont conservés congelés en présence de 0,02 % de merthiolate.

C. *Méthodes*. — Nous avons employé la diffusion double en milieu gélifié selon Ouchterlony ([4]) pour dénombrer les antigènes et l'immunoélectrophorèse en gélose ([5]) pour identifier l'activité antigénique et l'activité enzymatique. Celle-ci est décelée en pulvérisant du saccharose sur une réplique sur papier de l'électrophorèse, en laissant la réaction se faire à 37° et en révélant le glucose formé ([1]).

Résultats. — Nous avons obtenu des anticorps précipitants dans les sérums des deux séries de lapins immunisés avec les antigènes I et II.

Les sérums anti I donnent avec l'antigène I plusieurs lignes correspondant à plusieurs systèmes de précipitation. Avec un extrait de *B. subtilis* cultivé sur glucose non induit pour la L. S., on peut absorber les anticorps non spécifiques pour la L. S. : on observe bien alors avec les sérums anti-I ainsi absorbés, et la préparation I, une seule ligne de précipitation, correspondant au système L. S.-anti-L. S. (*fig.* 1).

Les sérums anti-II donnent avec l'antigène II un seul système de précipitation. Une préparation III de L. S. (précipité *c*) d'A. S. 746 donnant deux lignes avec un sérum anti-I, ne donne qu'une ligne avec un sérum anti-II (*fig.* 2).

Par diffusion double en milieu gélifié, en utilisant les sérums anti-I, on peut dénombrer les antigènes au cours de la purification et comparer ainsi le degré de pureté des préparations de L. S. obtenues.

La figure 3 montre la complexité antigénique de diverses préparations de L. S. avant la purification par passage sur colonne de DEAE, par opposition à l'homogénéité des préparations obtenues sur DEAE.

L'immunoélectrophorèse montre que les lignes de précipitation antigène-anticorps entourent bien la position de la L. S. (préparation II) mise en évidence par la réaction enzymatique sur réplique (*fig.* 4).

La préparation endocellulaire a été comparée, par la technique d'Ouchterlony, à deux préparations exocellulaires. La figure 5 montre la fusion des lignes correspondant à une réaction croisée homologue indiquant l'identité immunologique des L. S. endo- et exocellulaires.

(*) Séance du 2 avril 1962.

([1]) R. Dedonder, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 42, 1960, p. 1745.
([2]) G. Rapoport et R. Dedonder. *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2774.
([3]) J. Freund et M. V. Bonato, *J. Immunol.*, 48, 1944, p. 325.
([4]) O. Ouchterlony, *Acta Path. Microbiol. Scand.*, 32, 1953, p. 23.
([5]) P. Grabar et C. A. Williams, *Biochim. Biophys. Acta.*, 17, 1955. p. 67.

(*Laboratoire des Polyosides, Institut Pasteur, Paris.*)

CANCÉROLOGIE. — *De la multiplicité des tumeurs à l'unicité du cancer.* Note (*) de M. **Roland de Ruyck**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

La traduction algébrique des statistiques démographiques révèle qu'à travers la grande disparité des tumeurs humaines se dessine une remarquable homogénéité, qui fait présager une nosographie d'ensemble du cancer, dont le polymorphisme, le pléïomorphisme, la plurilocalisation sont le fait d'une *étiologie* virale, d'une *pathogénie* congénitale et d'une *épidémiologie* génétiquement prédéterminée.

Une analyse précédente des variations des taux des différentes tumeurs, au sein de la population française ([2]), a déjà révélé que la variation de ces taux, pour 100 000 individus par tranches d'âge de 0 à 89 ans, s'inscrivait sur une courbe qui a tous les caractères d'une *courbe de croissance* ([1]). Une étude comparable effectuée à l'aide des statistiques sur l'incidence des tumeurs malignes de diverses localisations en Angleterre et au Pays de Galles ([3]), confirme cette manière de voir et révèle les faits suivants :

1. Tout au long des 50 dernières années, le développement endémique des tumeurs, exprimé en taux, s'est effectué (à l'exception des leucémies et de la maladie de Hodgkin) suivant une progression qui est *exponentielle en fonction de l'âge* des sujets.

2. La courbe de croissance endémique du cancer du poumon a de tous temps présenté une phase exponentielle suivie, vers l'âge de 50 ans, d'un fléchissement et d'une chute qui coïncident avec le démarrage et la progression de la croissance du cancer de la prostate (*fig.* 1). La corrélation inverse, déjà signalée précédemment ([1]), entre l'incidence du cancer du poumon et celui de la prostate se retrouve dans les statistiques anglaises, qui montrent, en outre, que les taux plus élevés des tumeurs pulmonaires observés en Angleterre sont *décompensés* par des taux proportionnellement plus bas du cancer de la prostate.

3. L'augmentation régulière et considérable des taux du cancer du poumon entre 1911 et 1955, est strictement comparable à celle des tumeurs d'autres localisations (digestives, urinaires, malpighiennes, etc.), ce qui *ne cadre en rien* avec l'hypothèse que cette augmentation est en rapport avec des facteurs de causalité exogènes, comme le tabac ou la pollution atmosphérique (*fig.* 1 et 2).

4. La courbe de croissance des tumeurs génitales de la femme (seins, utérus, ovaire-trompe), présente d'abord un démarrage exponentiel régulier vers la 30e année, puis, à 45 ans, un ralentissement qui dure jusqu'à 70 ans, et ensuite une reprise de la progression exponentielle, comme s'il se trouvait que la ménopause mettait temporairement ces tumeurs au repos. La *convexité* de la courbe de croissance observée ne traduit certainement pas un taux plus élevé des tumeurs génitales de la femme entre ces deux

âges, mais plutôt un *déphasage*, un ralentissement de leur croissance d'au moins 20 ans, et qui, de toute évidence, a un déterminisme endocrinien (*fig.* 3).

Tout ceci étant, l'application mathématique des lois de la croissance à la *croissance endémique des tumeurs humaines* s'impose. S'il est exact que les taux de chaque tumeur s'inscrivent, à différents âges, sur une courbe exponentielle, alors la formule de cette courbe est $T_x = T_{x_0} e^{rt}$, où T_x = taux; T_{x_0} = taux initial à déterminer; r = *taux de croissance endémique* de chaque tumeur, et t = le *temps*, soit l'âge correspondant à chaque taux.

En logarithmes, la formule s'écrit : $\text{Log } T_x = \text{Log } T_{x_0} + rt$, dont le graphique est une droite où T_{x_0} est l'ordonnée à la naissance, et dont r est la pente donnée par $r = (\text{Log } T_x - \text{Log } T_{x_0})/(t_2 - t_1)$. En opérant de la sorte, on constate que :

1. Toutes les courbes de croissance semi-logarithmiques (à l'exception des leucémies et maladies de Hodgkin) sont des *droites* qui convergent vers *un seul point focal*, d'abscisse 0 et d'ordonnée en log = $\bar{2}$,0 et en Log = — 4,5. Ce qui correspond à un taux de 0,01, qui est précisément celui trouvé pour un certain nombre de tumeurs à la naissance (*fig.* 4).

2. Toutes les droites correspondant aux tumeurs génitales de la femme se brisent à 45 ans, traduisant ainsi qu'au-delà de cet âge les taux endémiques de ces tumeurs sont très inférieurs à ce qu'ils seraient sans la ménopause, et signifiant peut-être que *nombre de tumeurs bénignes* (adénomes du sein et de l'endomètre) *sont d'authentiques cancers* mis au repos sur place par la castration physiologique du retour d'âge (*fig.* 4).

3. La courbe des tumeurs de la peau se décompose en deux segments correspondant, sans doute, aux tumeurs næviques des jeunes, et aux épithéliomas spinocellulaires des sujets âgés (*fig.* 4).

4. La courbe des tumeurs du squelette subit brusquement vers 20 ans une inflexion qui coïncide avec l'arrêt de la croissance du squelette lui-même (*fig.* 5 et 6).

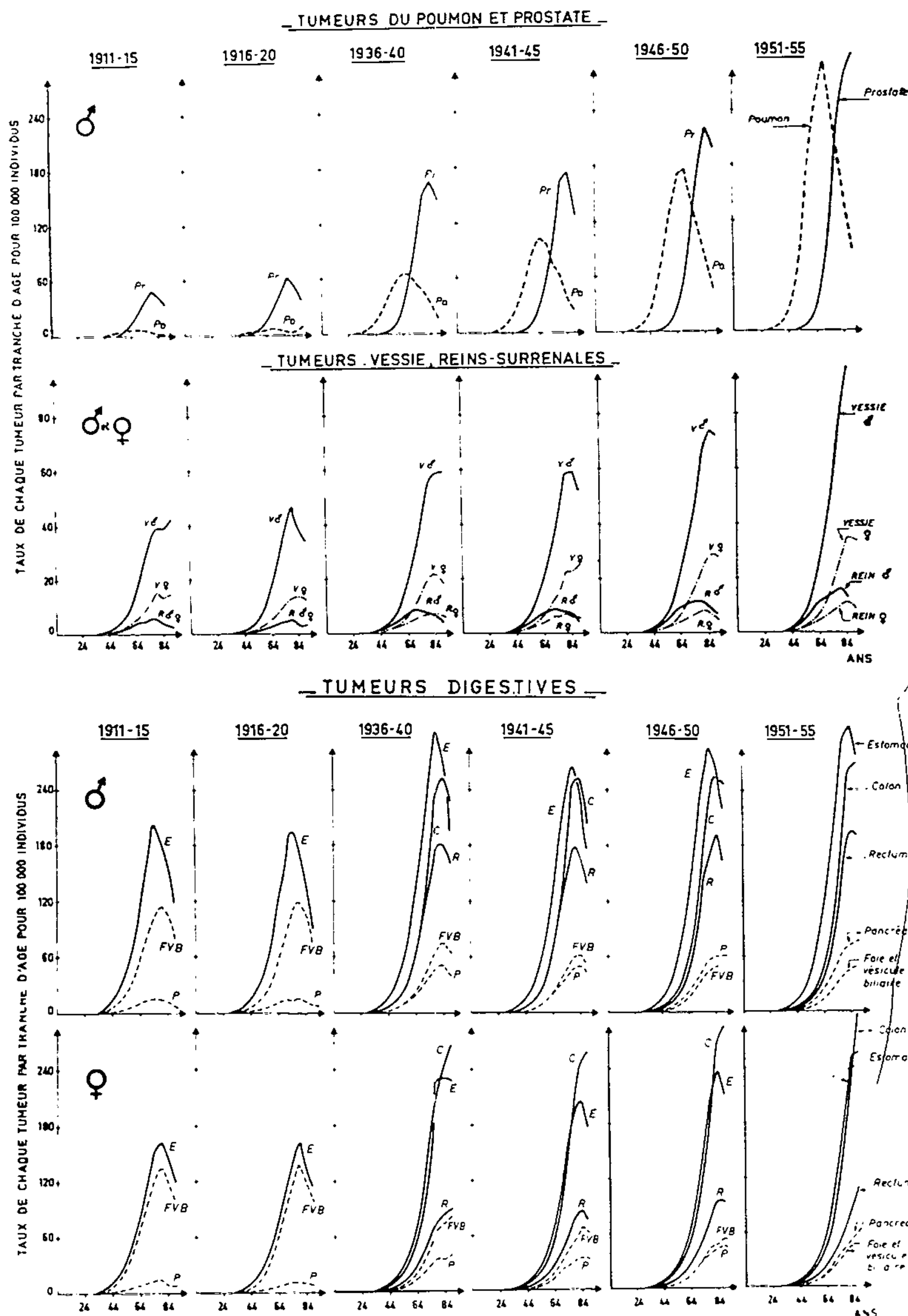
5. Le taux de croissance endémique, r, ne dépend pas de la cancérisation elle-même mais est *spécifique du tissu* cancérisé et varie, dans l'ordre donné sur les graphiques, de 0,18 à 0,08 décès par variété de tumcer et de au.

Explication des figures.

Fig. 1 et 2. — Évolution des courbes de croissance endémique des tumeurs du poumon, de la prostate, des voies urinaires, du tractus digestif de 1911 à 1955, en Angleterre et Pays de Galles.

Fig. 3. — Courbes de croissance des tumeurs génitales montrant, chez la Femme, le *déphasage* consécutif à la ménopause.

Fig. 4 et 5. — Courbes de croissance endémique des tumeurs convergentes vers un seul point focal d'abscisse 0.



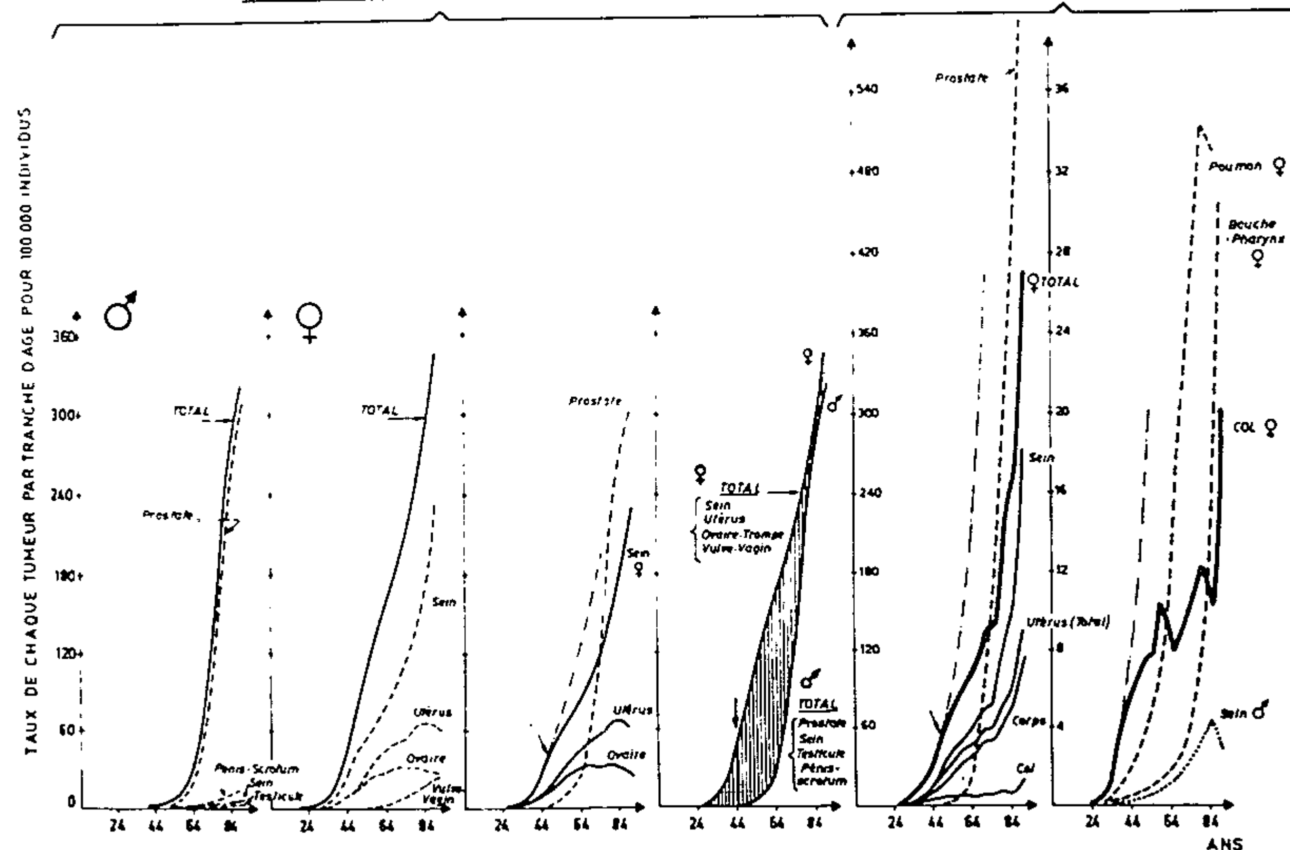


Fig. 1, 2, 3.

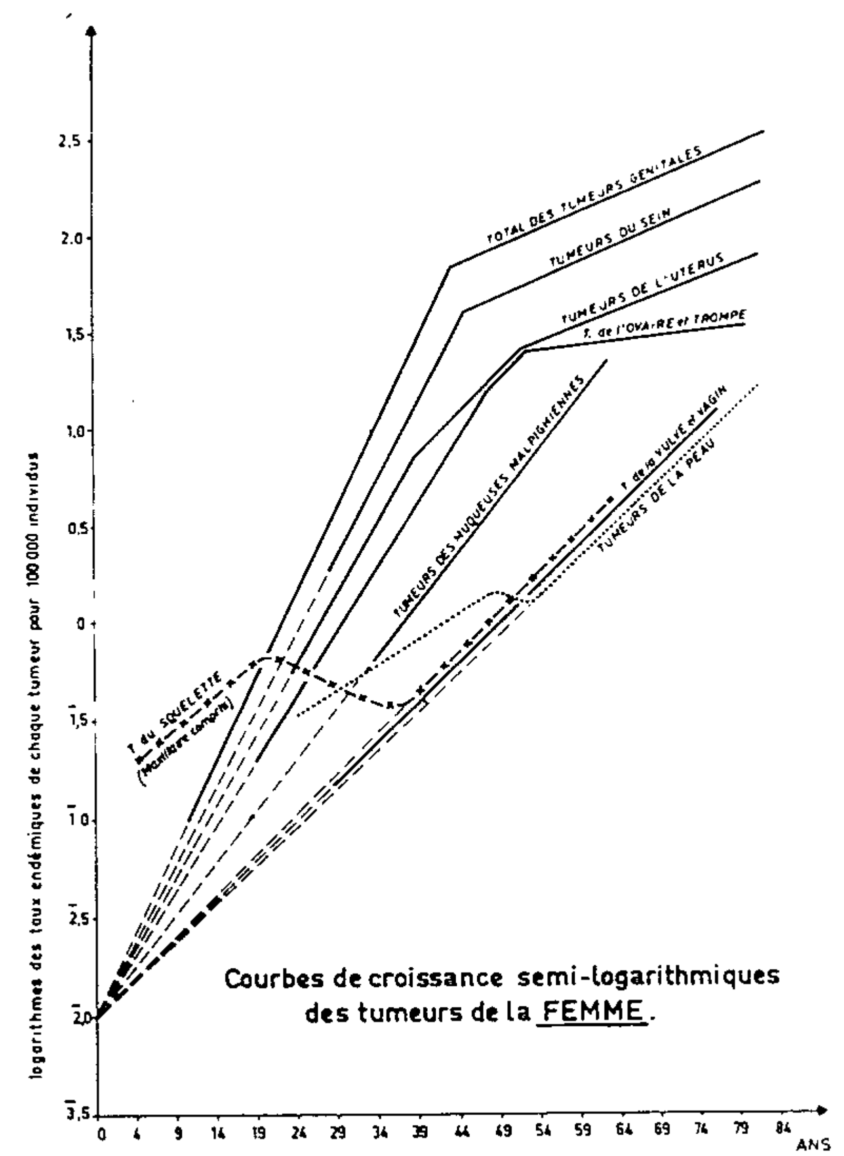


Fig. 4.

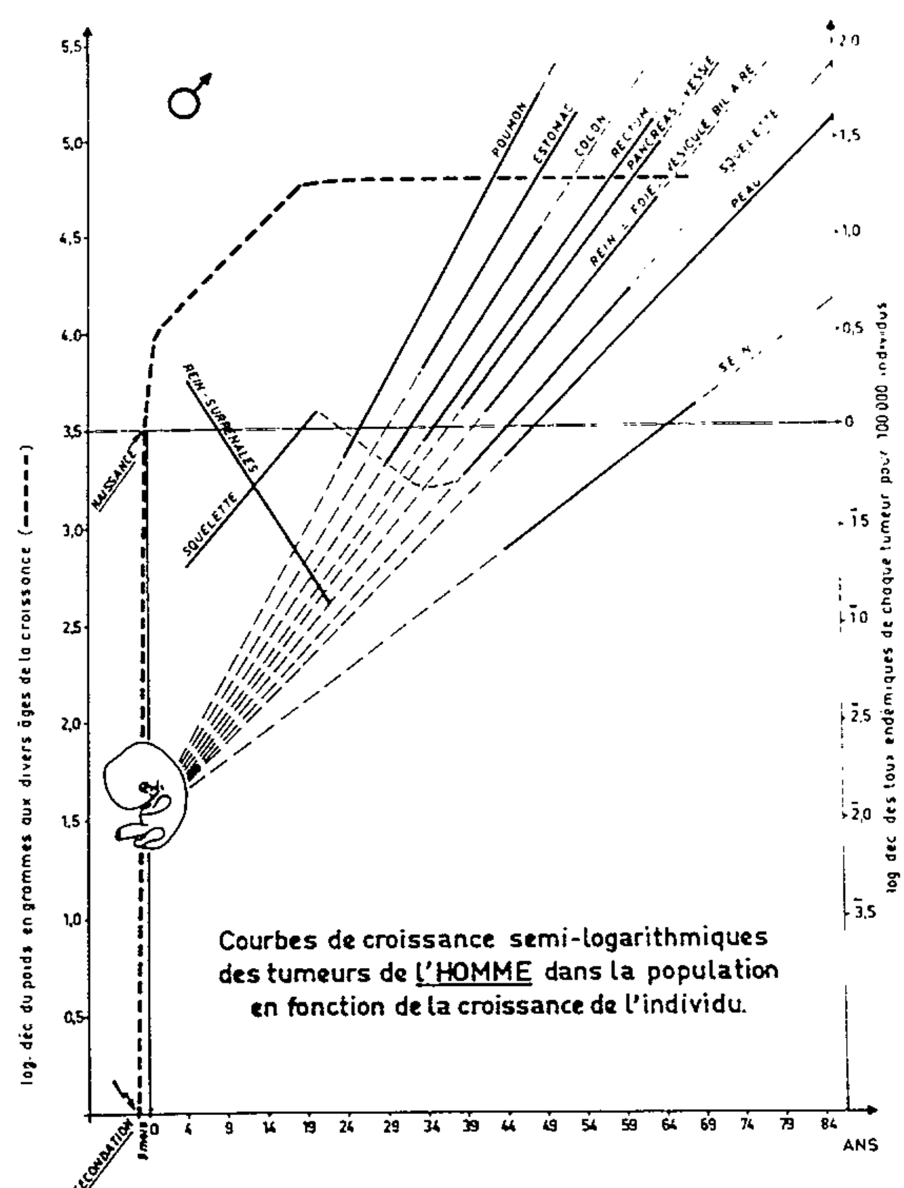


Fig. 5.

Courbes des croissances endémiques des tumeurs de la FEMME

a). TAUX ENDEMIQUE, $T_x^{(t)}$ des tumeurs de chaque localisation

$$T_x^{(t)} = T_{x_0}^{(ca)} . e^{rt} \rightarrow \text{Log } T_x^{(t)} = \text{Log } T_{x_0}^{(ca)} + rt$$

b). TAUX ENDEMIQUE INITIAL, $T_{x_0}^{(ca)}$ toute localisation (=constante).

$$\text{Log } T_{x_0}^{(ca)} = -4{,}5 \rightarrow T_{x_0}^{(ca)} = 0{,}01$$

c). TAUX DE CROISSANCE, r de chaque tumeur = spécifique de chaque tissu

$$r = \frac{\text{Log } T_x^{(t)} - \text{Log } T_{x_0}^{(ca)}}{t_2 - t_1}$$

Fig. 6. — Détermination du *point focal* en fonction de la croissance de l'individu.

Enfin, lorsque, par ailleurs, on établit, en regard de l'abscisse des âges, la courbe logarithmique de la croissance de l'individu, d'après les chiffres de Quételet fournis par Boyd (4), de manière à ce que la courbe de *croissance du squelette* soit parallèle à la courbe de *croissance des tumeurs du squelette*, on constate que le point focal, d'où, chez l'Homme comme chez la Femme, les tumeurs semblent émerger, correspond à celui où l'embryon humain pèse environ 25 g (2 mois 1/2) (*fig.* 6).

Ce qui conduit à envisager que, chez l'homme, l'*oncogénie est un phénomène concomitant de l'organogenèse et de la différenciation tissulaire*, et qu'au moment où l'embryon a achevé sa métamorphose en Fétus I (8e semaine) les tumeurs poursuivent déjà au sein de l'un ou l'autre des tissus ébauchés, une croissance autonome qui, après une phase clinique plus ou moins brève, n'entraînera la mort que 20 ou 80 ans plus tard, accompagnée ou non des diverses métaplasies que le virus choriotrope, isolé à partir de la toute première d'entre elles, nous a permis d'interpréter (5).

(*) Séance du 26 mars 1962.

(1) R. DE RUYCK, *Bull. Acad. Nat. Méd.*, 145, nos 20 et 21, p. 440-445.

(2) *Bull. Inst. Nat. d'Hygiène*, 14, 1959, p. 1117-1147.

(3) *Cancer Statistics for England and Wales*, 1911-1955, Her Majesty's Stationary Office, London, 1957.

(4) E. BOYD, *The growth of the surface area of the human body*, The University of Minnesota Press, 1935.

(5) R. DE RUYCK, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2961.

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition de M. **Pierre Tardi**, M. **François Labeyrie** et Mme **Lydie Koch** sont adjoints à la délégation précédemment nommée pour représenter la France à l'Assemblée générale du **Comité des Recherches spatiales (COSPAR)**, qui aura lieu à Washington, du 30 avril au 9 mai 1962.

Sur la proposition du Comité national d'histoire et de philosophie des sciences, M. **Jean Porte** est adjoint à la délégation française à l'Assemblée générale de la **Division de Philosophie des sciences** de l'**Union internationale d'histoire et de philosophie des sciences**, qui se tiendra à Helsinki, Finlande, du 23 au 26 août 1962.

La séance est levée à 15 h 45 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE FÉVRIER 1962.

(*Suite.*)

Mesucora 1961. *Congrès international Mesure-Contrôle-Régulation-Automatisme*, Paris, du 9 au 15 mai 1961; 1 vol. 27 cm (présenté par M. André Léauté).

Traité de physique théorique et de physique mathématique. XV. *Application de l'algèbre moderne à quelques problèmes de physique classique*, par MAURICE PARODI. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 vol. 24 cm.

Collection universitaire de mathématiques. *Cours de mécanique générale*, par HENRI CABANNES. Paris, Dunod, 1962; 1 vol. 24,5 cm.

Comité consultatif pour les étalons de mesure des radiations ionisantes auprès du Comité international des poids et mesures. 2e session 1960, 22-23 septembre. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 fasc. 22 cm.

Comptes rendus des séances de la Onzième conférence générale des poids et mesures, Paris 11-20 octobre 1960. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 fasc. 32 cm.

Colloques internationaux du Centre national de la recherche scientifique. XCVIII. *Phénomènes de relaxation et de fluage en rhéologie non-linéaire*. Paris, 27 juin-2 juillet 1960. Paris, Éditions du C. N. R. S., 1961; 1 vol. 27,5 cm.

République fédérale du Cameroun. Ministère des transports, des mines, des postes et télécommunications. Direction des mines et de la géologie. *Rapport annuel* 1959-1960; 1 fasc. 24 cm.

Monographies de météorologie. *Mesures en météorologie*, par A. PERLAT et M. PETIT. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 vol. 24 cm.

Antigua metrologia farmaceutica, por AGUSTIN MARIA MERCK Y BAÑON. Valencia, Espagne, chez l'auteur, 1960; 1 vol. 23,5 cm.

Flora Republicii populare romîne, de TRAIAN SĂVULESCU. VIII. Bucuresti, Editura Academiei republici populare romîne, 1961; 1 vol. 24 cm.

Colectia *Teoria probabilitătilor*. II. *Strategia Jocurilor cu aplicatii la programarea liniară*, de OCTAV ONICESCU. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24 cm.

Corpuri de functii algebrice si varietati algebrice de Gh. GALBURA. Bucuresti, Edtirua Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24 cm.

Tipurile de activitate nervoasă superioară la om de PAUL POPESCU-NEVEANU. Bucuresti, Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 25 cm.

Tumorile bronho-pulmonare (*Studiu anatomo-clinic și histopatologic*), de MARIUS NASTA, ALEXANDRU ESKENASY, PAUL NICOLESCU, ELIZA STOICA. Bucuresti, Academiei republicii populare romîne, 1961; 1 vol. 24,5 cm.

La science vivante. *Secrets de la vie des animaux. Essai de physiologie comparée*, par LÉON BINET. Paris, Presses universitaires de France, 1956; 1 vol. 18,5 cm.

The diagnosis of mineral deficiencies in plants by visual symptoms, by THOMAS WALLACE. London, Stationery office, 1961; 1 vol. 25 cm.

Studier over nitreringsprocessen. Mekanismen ved nitreringen af fenoler, af STIG VEIBEL. Kobenhavn, Arnold Busck, 1929; 1 vol. 26 cm.

Organisk Kemi. Bind I et II, av STIG VEIBEL. Kobenhavn, 1958; 2 vol. 21,5 cm.

The identification of organic compounds, by STIG VEIBEL. Fifth edition. Copenhagen, Gad publisher, 1961; 1 vol. 21,5 cm.

Kemien i Danmark. I. *Kemiens historie i Danmark*, av STIG VEIBEL. II. *Dansk kemisk bibliografi* 1800-1935, av STIG VEIBEL. Copenhagen, Arnold Busck, 1943; 2 vol. 24 cm.

Bulletin de la Société chimique de France. Extraits. nº 143, 1927. *Identification et dosage des aldéhydes et des cétones*, par STIG VEIBEL nº 39, 1935. *Synthèses et propriétés de quelques alcoylglucosides-β*, par STIG VEIBEL et FRANCISKA ERIKSEN. nº 58, 1937. *Synthèses et propriétés de quelques alcoylglucosides-β*. II. *Glucosides des 5 alcools butyliques et des alcools pentylique, hexylique et heptylique tertiaires*, par STIG VEIBEL et HANNE LILLELUND. nº 125, 1938. *La benzyl-isothio-urée et son application pour l'identification des acides organiques*, par STIG VEIBEL et HANNE LILLELUND. nº 171, 1938. *Identification et dosage des substances à fonction carbonyle à l'aide de l'acide p-hydrazinobenzoïque (p-carboxy phenylhydrazine)*, par STIG VEIBEL et NIELS HAUGE. nº 106, 1939. *Sur la préparation des alcools primaires à l'aide des organomagnésiens*, par STIG VEIBEL, FRANK LUNDQVIST, FINN ANDERSEN et ERLING FREDERIKSEN. Paris, Masson et Cie, 6 fasc. 21 cm.

Biochemische Zeitschrift. Extraits. Band 232, Heft 4-6, 1931. *Ueber die Methylglyoxalylessigsäure und ihre Dismutation durch Bacterium coli*, von STIG VEIBEL. Band, 239, Heft 4-6, 1931. *Phytochemische Darstellung von 4.5-Octandiol aus Butyroin*, von STIG VEIBEL. Band 252, 1932. *Ueber den Trehalosegehalt und das Trehalosebildungsvermögen der Unterhefe*, von STIG VEIBEL. Band 252, Heft 4-6, 1932. *Studien über Emulsinwirkung*. I. *Spaltung von 3-Methyl-pentanol-1-β-d-Glucosid mittels Emulsin*, von STIG VEIBEL und ERNA BACH. 4 extraits 23 cm.

Enzymologia. Vol. I, fasc 2, 1936. *Enzymatische Synthese von Alkylglucosiden*, von STIG VEIBEL. Vol. III, 1937. *Enzymatische Hydrolyse von Trimethyl-carbinol-β-d-Glucosid*, von STIG VEIBEL. Vol. V, fasc. 2, 1938. *Ueber die Standardisierung von β-Glucosidase*, von STIG VEIBEL und HANNE LILLELUND. Vol. II, 1938. *Ueber den Toluol-Effekt bei der fermentativen Hydrolyse von β-d-Glucosiden*, von STIG VEIBEL. Vol. VII, fasc. 5-6, 1939. *Ueber die Dismutation von p-Tolylglyoxal*, von STIG VEIBEL und SVEN DARLING. Vol. IX, fasc. 3, 1940. *Ueber die Dismutation von p-Tolylglyoxal*. II., von STIG VEIBEL und HELGE W. HANSEN. Den Haag, W. Junk-Uitgeverij; 6 fasc. 27 cm.

(*A suivre*.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 AVRIL 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

M. le **Président** informe l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de Pâques, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 25 avril au lieu du lundi 23.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce la mort, survenue à Abano-Terme, près de Padoue, Italie, le 12 avril 1962, de M. **Albert Portevin**, membre de la division des applications de la science à l'industrie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **Georges Chaudron**.

CORRESPONDANCE.

M. **Pierre Azou** adresse des remercîments pour la distinction accordée à ses travaux en 1961.

L'Académie est informée

— de l'Assemblée générale de la **Société chronométrique de France** et des Cérémonies du Centenaire de l'**École Nationale d'Horlogerie de Besançon**, devenue Lycée technique d'État, qui auront lieu dans cette ville, du 18 au 21 mai 1962;

— des **Jahrestagung 1962**, organisées par la **Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen** (**DECHEMA**), à Frankfurt am Main, les 13 et 14 juin 1962.

M. **André Léveillé**, Président de la Commission pour l'inventaire mondial des appareils scientifiques historiques, adresse un exposé des réalisations faites et de celles qui sont projetées avec le concours de l'Union internationale d'Histoire et Philosophie des sciences et de l'Organisation des Nations Unies pour l'Éducation, la Science et la Culture (U.N.E.S.C.O.).

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts ou adressés en hommage à l'Académie :

— par M. **Henri Moureu**, un fascicule intitulé : *Les divers aspects de la pollution par les gaz d'échappement des moteurs à combustion interne* et une série de tirages à part de ses travaux;

— par M. **Stig Veibel**, l'édition française de son Ouvrage sur l'*Identification des substances organiques* et l'édition allemande intitulée : *Analytik organischer Verbindungen*;

— par Sir **Gavin de Beer**, un Ouvrage écrit en collaboration avec M. Thomas Graham Brown intitulé : *The first ascent of Mont Blanc, published on the occasion of the Centenary of the Alpine Club.*

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Office national de la recherche scientifique et technique Outre-mer (O.R.S.T.O.M.). Institut de recherches scientifiques au Congo. *La végétation des savanes dans le Sud de la République du Congo*, par M. Jean Koechlin.

2° Ministère des Affaires étrangères. Direction générale des Affaires culturelles et techniques. *Rapport d'activité* 1961.

3° Agence internationale de l'énergie atomique (Vienne). *Programme d'échanges en sciences nucléaires.*

4° Centre national de la recherche scientifique. *Cahiers du* Séminaire d'économétrie, publiés sous la direction de René Roy; n° 6. *Théorie générale, gestion des entreprises, cycles économiques, planification.*

5° Henry Guerlac. *Quantification in Chemistry. — A curious Lavoisier episode.*

6° John P. Kirmiz. *Adaptation de la gerboise au milieu désertique. Étude comparée de la thermorégulation chez la Gerboise* (Dipus ægyptius) *et chez le Rat blanc.*

7° University of Wyoming. *Contributions of geology.* Vol. I, n° 1.

8° *Sterne und Weltraum.* Verlag bibliographisches Institut. Mannheim; n° 1.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MAGNÉTISME. — *Nouvelle méthode de mesure de l'énergie des parois de Bloch.* Note (*) de M. **Louis Néel.**

Une paroi de Bloch, initialement perpendiculaire aux faces d'une lame mince ferromagnétique, se déforme sous l'action du champ magnétique créé par un courant électrique parcourant la lame : les traces de la paroi sur les deux faces opposées se déplacent en sens inverses. On calcule ce déplacement en fonction de l'énergie de paroi et de la densité de courant.

La seule méthode directe de mesure de l'énergie d'une paroi de Bloch qui jusqu'ici ait pu être mise en œuvre avec succès semble être celle de C. P. Bean et R. W. De Blois (¹) : elle consiste à aimanter longitudinalement un fil cylindrique, puis, au moyen d'une brusque inversion du champ magnétique, à créer une paroi cylindrique qui, partant de la surface du fil, tend à diminuer de diamètre sous l'influence de la tension superficielle et à s'évanouir sur l'axe du fil. En donnant une valeur convenable à un champ magnétique longitudinal, on crée une pression magnétique susceptible d'équilibrer la paroi et on en déduit l'énergie de tension superficielle. Cette méthode ne s'applique qu'à des substances ferromagnétiques isotropes et nécessite des fils dont la fabrication est quelquefois difficile.

Nous proposons ici une méthode différente et nouvelle mettant en œuvre des lames minces ferromagnétiques monocristallines à faces parallèles, d'épaisseur égale à quelques dixièmes de millimètre. On crée dans cette lame des parois de Bloch à 180°, perpendiculaires aux faces de la lame, dont on observe les traces sur les deux faces par la méthode de Bitter. On envoie ensuite dans la lame, qui doit être conductrice de l'électricité, un courant perpendiculaire à la direction des aimantations spontanées des deux domaines élémentaires adjacents à la paroi étudiée. Ce courant produit un champ magnétique dont les valeurs sur les deux faces de la lame sont de signes contraires. Les deux traces de la paroi tendent à se déplacer en sens contraires : un équilibre s'établit alors entre la pression magnétique et les forces de tension superficielle qui s'opposent à l'augmentation de surface de la paroi. De la mesure de la densité de courant et du déplacement des traces de la paroi, on déduit l'énergie superficielle.

Nous développons dans cette Note la théorie du phénomène.

Équilibre d'une paroi en champ nul. — Prenons désormais trois axes de coordonnées rectangulaires OXYZ avec une origine O située à égale distance des deux faces, le plan XOZ étant parallèle au plan des faces. Nous supposons avoir affaire uniquement à des parois cylindriques, de génératrices parallèles à OZ, séparant des domaines élémentaires aimantés parallèlement à OZ, dans un sens ou dans l'autre.

Considérons d'abord une paroi plane et désignons par φ l'angle de cette paroi avec la normale OY au plan des faces, compté positivement de OY vers OX. Nous désignons par γ l'énergie par unité de surface de la paroi : en général γ est une fonction de φ.

Étudions maintenant l'équilibre dans un champ magnétique nul d'une paroi traversant toute la lame. Soit dans cette paroi un petit élément rectangulaire ABCD dont les côtés AB et CD ont une longueur dS et dont les côtés BC et DA ont une longueur unité et sont parallèles à OZ. Si nous nous intéressons seulement aux forces parallèles au plan XOY, nous constatons que l'élément ABCD est soumis aux forces de tension superficielles situées dans son plan et à un couple $-(d\gamma/d\varphi)\,dS$. L'élément étant en équilibre, il doit subir de la part des deux autres morceaux de paroi situés de part et d'autre les forces suivantes :

1° appliquées sur DA, une force $-\gamma$, située dans le plan de paroi et une force $-(d\gamma/d\varphi)$, perpendiculaire au plan de paroi;

2° appliquées sur BC, des forces égales et opposées aux précédentes.

Lorsque le côté BC de l'élément est situé dans la face supérieure du cristal, les forces γ et $d\gamma/d\varphi$ ne sont plus équilibrées par les réactions du reste de la paroi de Bloch : leur résultante est forcément normale à la face du cristal, sans quoi la paroi glisserait. L'angle φ doit donc prendre une valeur φ_0, solution de l'équation

$$\operatorname{tg}\varphi_0 = -\frac{1}{\gamma}\frac{d\gamma}{d\varphi}, \tag{1}$$

à laquelle nous donnons le nom d'*angle de raccordement*.

Équilibre de la paroi en présence d'un champ magnétique. — Si nous appliquons maintenant un champ magnétique parallèle à OZ, variable avec Y et d'intensité H assez faible pour que les aimantations spontanées des domaines élémentaires ne s'écartent pas d'une manière appréciable de la direction OZ de facile aimantation, la paroi ne reste plus plane : φ n'est plus constant et prend par exemple sur BC la valeur φ et sur DA la valeur $\varphi + d\varphi$.

Dans ces conditions, les forces extérieures, parallèles au plan XOY, qui agissent sur l'élément ABCD, sont les suivantes :

1° une force P dS, normale à la paroi et appliquée au centre M de l'élément, provenant de l'existence d'une différence de pression magnétique $P = -2\,HJ_s$ entre les deux domaines élémentaires adjacents à la paroi (J_s, aimantation spontanée);

2° des forces $-\gamma$ et $-(d\gamma/d\varphi)$ appliquées sur DA, respectivement parallèle et perpendiculaire au plan tangent à la paroi en DA;

3° des forces $\gamma + (d\gamma/d\varphi)\,d\varphi$ et $(d\gamma/d\varphi) + (d^2\gamma/d\varphi^2)\,d\varphi$ appliquées sur BC, respectivement parallèle et perpendiculaire au plan tangent à la paroi en BC.

La résultante des projections de ces forces sur le plan tangent en M à la paroi est nulle lorsqu'on néglige les termes en $d\varphi^2$. A la même approximation,

la résultante de la projection de ces forces sur la normale en M à la paroi doit être nulle, d'où

$$(2)\qquad P\,dS = \left(\gamma + \frac{d^2\gamma}{d\varphi^2}\right) d\varphi.$$

En introduisant le rayon de courbure $R = dS/d\varphi$ de la paroi, la relation précédente s'écrit aussi :

$$(3)\qquad PR = \gamma + \frac{d^2\gamma}{d\varphi^2},$$

qu'on peut considérer comme une généralisation de la loi de Laplace relative à l'équilibre des membranes minces possédant une tension superficielle.

Cas d'un ferromagnétique à énergie de paroi indépendante de l'orientation. — Traitons d'abord le cas où la tension superficielle possède une valeur γ_0 indépendante de φ. Considérons une paroi passant par OZ. En l'absence de courant, la paroi est plane et comme l'angle de raccordement, défini par la relation (1), est nul, elle est normale aux faces du cristal et elle se confond ainsi avec le plan YOZ.

Soumettons maintenant cette paroi au champ magnétique obtenu en faisant circuler dans la lame cristalline un courant électrique, de densité I uniforme, parallèle à OX. Le champ magnétique agissant en un point d'ordonnée Y est parallèle à OZ et égal à $4\pi IY$. La pression magnétique agissant en un point de la paroi d'ordonnée Y est donc $-P = 8\pi IJ_s Y$. Sous l'action de cette pression, la paroi se déforme symétriquement tout en continuant à contenir la génératrice OZ. Les coordonnées X, Y de la paroi satisfont à l'équation différentielle déduite de (2) en remplaçant dS par $dY/\cos\varphi$:

$$(4)\qquad -8\pi IJ_s Y\,dY = \gamma_0 \cos\varphi\, d\varphi.$$

En intégrant cette équation et en donnant à la constante d'intégration une valeur telle que la valeur de φ à la surface de la lame, pour $Y = L$, soit égale à la valeur nulle dans ce cas de l'angle de raccordement, on obtient

$$(5)\qquad 4\pi IJ_s(L^2 - Y^2) = \gamma_0 \sin\varphi.$$

La valeur φ_c de φ au centre de la lame, pour $Y = 0$, est donnée par

$$(6)\qquad \sin\varphi_c = \frac{4\pi IJ_s L^2}{\gamma_0}.$$

On constate ainsi que φ_c augmente en même temps que I et atteint la valeur $\pi/2$ pour une valeur I_0 de la densité de courant donnée par

$$(7)\qquad I_0 = \frac{\gamma_0}{4\pi J_s L^2}.$$

Quand I est inférieur à I_0 et en posant pour simplifier $i = I/I_0$ ainsi que $y = Y/L$, l'équation $X = f(Y)$ de la paroi se déduit de la relation (5) en utilisant l'égalité $dX = \mathrm{tg}\,\varphi\, dY$.

Après intégration, on trouve

$$\frac{X}{L} = \int_0^y \frac{i(1-y^2)\,dy}{\sqrt{1-i^2(1-y^2)^2}} = g(y). \tag{8}$$

Le déplacement X_s de la trace de la paroi sur la face supérieure du cristal, produit par l'application du courant i, s'écrit ainsi

$$X_s = L.g(1). \tag{9}$$

Le déplacement de la trace de la paroi sur la face inférieure du cristal est égal à $-X_s$.

Quand i est petit, X_s se développe sous la forme

$$\frac{X_s}{L} = \frac{2}{3}i + \frac{8}{35}i^3 + \frac{32}{231}i^5 + \ldots. \tag{10}$$

Quand I tend vers I_0, i tend vers l'unité et X_s tend vers l'infini. Quand I dépasse I_0, la paroi vient coïncider avec le plan XOZ.

La détermination de la tangente initiale à la courbe expérimentale donnant X_s en fonction de I, ou la détermination de I_0, permettent d'en déduire γ_0.

Cas d'un ferromagnétique à énergie de paroi variable avec l'orientation. — Prenons comme exemple un cristal cubique dont les axes quaternaires, supposés être ceux de facile aimantation, soient précisément les trois axes de coordonnées rectangulaires définis plus haut. L'énergie de paroi possède une valeur minimale γ_0 pour $\varphi = 0$ et $\varphi = \pi/2$, et une valeur maximale $\gamma_0 + \gamma_1$ pour $\varphi = \pi/4$ et $3\pi/4$. Admettons que la variation de γ avec φ puisse se mettre sous la forme

$$\gamma = \gamma_0 + \frac{1}{2}\gamma_1 - \frac{1}{2}\gamma_1 \cos 4\varphi = \gamma_0 + 4\gamma_1 \sin^2\varphi - 4\gamma_1 \sin^4\varphi. \tag{11}$$

L'équation d'équilibre de la paroi s'établit alors en prenant l'équation (3) comme point de départ. Remarquons que, dans une région comme celle des Y positifs où la pression magnétique P garde le même signe et ne s'annule pas, l'expression $\gamma + (d^2\gamma/d\varphi^2)$ ne peut également pas s'annuler car il faudrait que le rayon de courbure R de la paroi s'annule aussi, ce qui n'est pas admissible du point de vue physique. Il en résulte donc que φ doit être nécessairement inférieur à une certaine valeur φ_m, la plus petite racine comprise entre 0 et $\pi/2$ de l'équation

$$\gamma + \frac{d^2\gamma}{d\varphi^2} = \gamma_0 + 8\gamma_1 - 60\gamma_1 \sin^2\varphi + 60\gamma_1 \sin^4\varphi. \tag{12}$$

Ceci suppose évidemment que l'équation (12) ait des racines, c'est-à-dire que γ_1 ne soit pas trop petit. Nous supposerons désormais que cette éven-

tualité est réalisée. Le cas contraire ne présente pas beaucoup d'intérêt car la solution se rapprocherait alors beaucoup de la solution correspondant à une énergie de paroi constante.

En remplaçant R dans (3) par $dY/(\cos\varphi\, d\varphi)$, on obtient l'équation différentielle

$$(13)\qquad -8\pi J_s I Y\, dY = (\gamma_0 + 8\gamma_1 - 60\gamma_1 \sin^2\varphi + 60\gamma_1 \sin^4\varphi)\cos\varphi\, d\varphi,$$

qui s'intègre immédiatement. La constante d'intégration se détermine en écrivant que pour Y = L, φ, égal à l'angle de raccordement donné par (1), est nul. On obtient ainsi

$$(14)\qquad 4\pi J_s I (L^2 - Y^2) = (\gamma_0 + 8\gamma_1)\sin\varphi - 20\gamma_1 \sin^3\varphi + 12\gamma_1 \sin^5\varphi.$$

D'après ce que nous avons plus haut, le second membre de cette équation croît d'une manière monotone lorsque Y décroît de L jusqu'à o. La plus grande valeur φ_c de φ correspond donc à Y = o. En posant pour simplifier l'écriture

$$(15)\qquad j = \frac{4\pi J_s I L^2}{\gamma_0 + 8\gamma_1},$$

où j est une densité de courant réduite, cette valeur φ_c est donnée par

$$(16)\qquad \sin\varphi_c - \frac{20\gamma_1}{\gamma_0 + 8\gamma_1}\sin^3\varphi_c + \frac{12\gamma_1}{\gamma_0 + 8\gamma_1}\sin^5\varphi_c = j.$$

L'angle φ_c est au plus égal à l'angle limite φ_m défini plus haut comme plus petite racine de l'équation (12). Appelons j_m la densité de courant limite obtenue en remplaçant φ_c par φ_m dans l'équation (16). On voit ainsi que la paroi se déforme de plus en plus quand j croît de o à j_m. Quand j dépasse j_m, la paroi doit décrocher brusquement en se rabattant dans le plan XOZ : sa trace sur le plan de la surface doit disparaître brusquement. Le phénomène est ainsi tout à fait différent de celui qui se produit dans une substance à énergie de paroi constante : en effet, dans ce dernier cas, lorsque la densité de courant tend vers sa valeur maximale I_0, le déplacement X_s de la trace de la paroi sur les faces du cristal tend vers l'infini, sans discontinuité.

L'équation de la paroi est donnée par l'intégrale

$$(17)\qquad X = \int_0^Y \operatorname{tg}\varphi\, dY,$$

où φ est donné en fonction de Y par l'équation (14). Le déplacement X_s de la trace de la paroi sur la surface du cristal est donc donné par l'équation (17), avec L comme limite supérieure de l'intégrale.

Les équations (14), (17) et (18) peuvent être résolues par des procédés numériques mais on peut aussi utiliser des développements en série.

Par exemple en posant

$$(18)\qquad B = \frac{4\pi J_s I (L^2 - Y^2)}{\gamma_0 + 8\gamma_1},$$

on déduit de (14) le développement de sin φ en fonction des puissances de B :

$$(19)\qquad \sin\varphi = B + \frac{20\gamma_1}{\gamma_0 + 8\gamma_1} B^3 + \frac{1104\gamma_1 - 12\gamma_0}{(\gamma_0 + 8\gamma_0)^2} B^5 + \ldots$$

et de là le développement de tg φ :

$$(20)\qquad \operatorname{tg}\varphi = B + \frac{\gamma_0 + 48\gamma_1}{2(\gamma_0 + 8\gamma_1)} B^3 + \frac{3\gamma_0^2 + 192\gamma_0\gamma_1 + 10\,944\gamma_1^2}{8(\gamma_0 + 8\gamma_1)^2} B^5 + \ldots,$$

En portant ensuite cette valeur dans l'équation (16), on est ramené à l'intégration d'un polynome en Y, et l'on obtient finalement

$$(21)\qquad \frac{X_s}{L} = \frac{2}{3} j + \frac{8}{35}\,\frac{\gamma_0 + 48\gamma_1}{\gamma_0 + 8\gamma_1} j^3 + \frac{32}{231}\,\frac{\gamma_0^2 + 64\gamma_0\gamma_1 + 3\,648\gamma_1^2}{\gamma_0^2 + 16\gamma_0\gamma_1 + 64\gamma_1^2} j^5 + \ldots.$$

On remarque que pour $\gamma_1 = 0$, l'équation (21) se réduit à l'équation (10).

Quant au déplacement maximal X_{sm} au-delà duquel se produit le brusque décrochement de la paroi, il se calcule en déterminant la plus petite racine $\sin\varphi_m$ de l'équation (16) dans laquelle on remplace φ_r par φ_m, et en portant cette valeur de j_m dans l'équation (21).

Nous avons montré antérieurement ([2]) que dans un cristal cubique, en négligeant la deuxième constante d'anisotropie K_2, existe la relation $\gamma_1 = 0{,}38\,\gamma_0$. Dans ces conditions on trouve

$$\sin\varphi_m = 0{,}48; \qquad j_m = 0{,}301; \qquad j = \frac{0{,}311\, J_s I L^2}{\gamma_0}.$$

Le déplacement X_s est alors donné par

$$\frac{X_s}{L} = 0{,}667 j + 1{,}088 j^3 + 4{,}69 j^5,$$

et le déplacement maximal par $X_{sm} = 0{,}243$ L.

Remarquons cependant que la formule (11) que nous avons adoptée au point de départ pour représenter la variation angulaire de l'énergie de paroi est assez grossièrement approchée. Si l'on veut obtenir des résultats plus précis que ceux qui viennent d'être obtenus il faut utiliser la valeur correcte de γ ([2]).

La méthode de mesure de l'énergie des parois de Bloch, que nous venons d'exposer, a été mise en œuvre avec succès par R. Aléonard et P. Brissonneau ([3]).

(*) Séance du 9 avril 1962.

([1]) *Magnetic properties of metals and alloys*, published by the American Society for Metals, Cleveland, Ohio, 1958.

([2]) L. Néel, *Cahiers de Physiqué*, nº 25, 1944, p. 1-20.

([3]) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2934.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place du Doyen-Gosse, Grenoble.*)

OCÉANOGRAPHIE. — *Sur le remplissage sédimentaire de la partie centrale de la Méditerranée occidentale.* Note (*) de MM. **Jacques Bourcart** et **Joaquin Ros.**

Le remplissage des parties profondes du centre de la Méditerranée occidentale, restait, en 1960, à peu près inconnu à l'exception des renseignements fournis par deux carottes prélevées au cours du voyage du vaisseau suédois *Albatross* en 1947-1948, par H. Pettersson et qui ont été étudiées aux points de vue minéralogique, par S. Duplaix (1958) (¹) et micropaléontologique par R. Todd (1958) (²). Nous en étions restés aux connaissances acquises à la suite des travaux de O. B. Boggild (1912) (³) qui a étudié les sédiments prélevés par l'expédition danoise du *Thor* en 1908-1910, dans cette région : le fond de la plaine abyssale serait constitué par une alternance irrégulière de vases bleues et de boues blanches à globigérines. Par ailleurs, les carottages effectués par la Station Océanographique de Villefranche-sur-Mer, entre 1958 et 1960, avaient montré que tout le long du

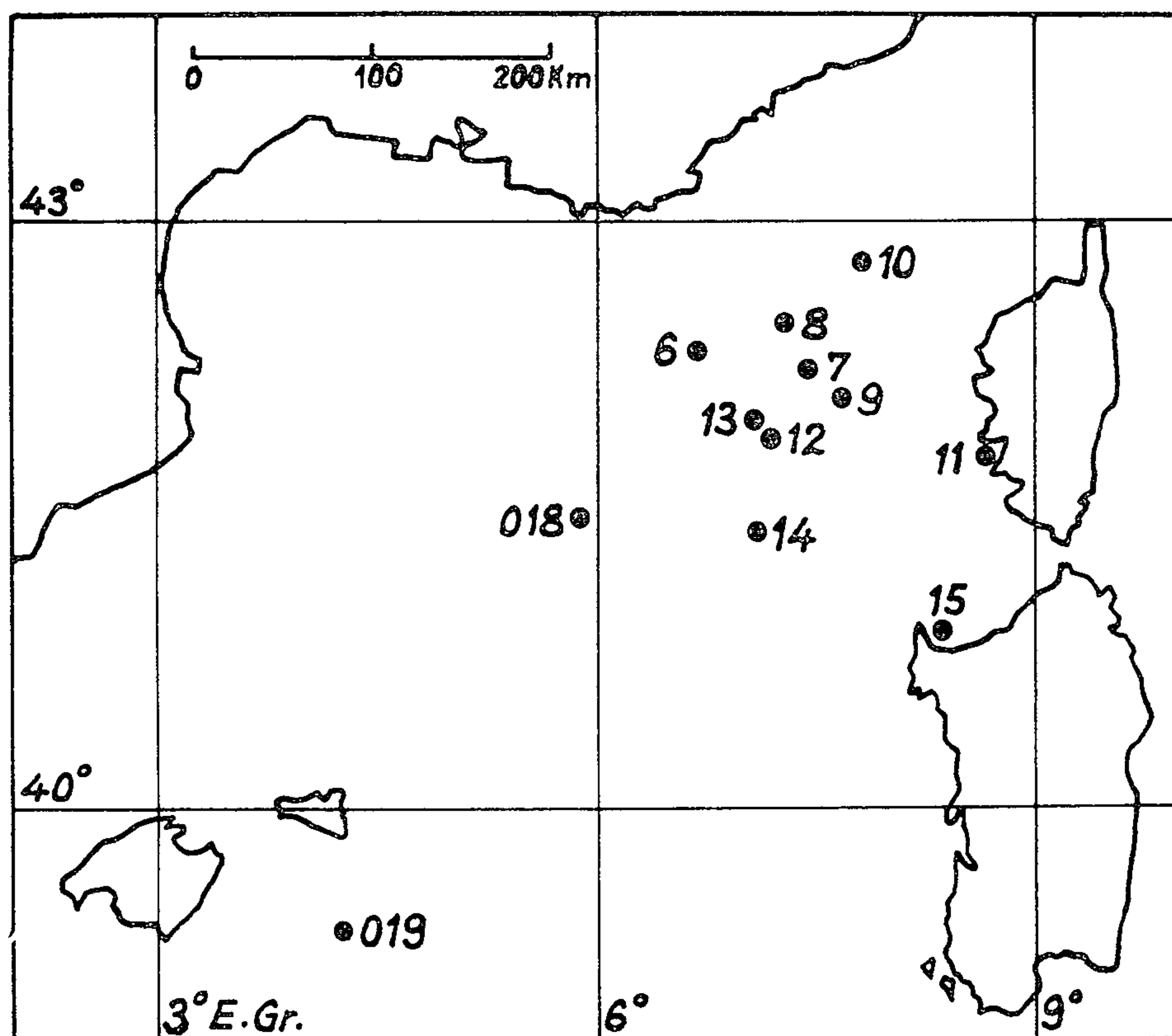
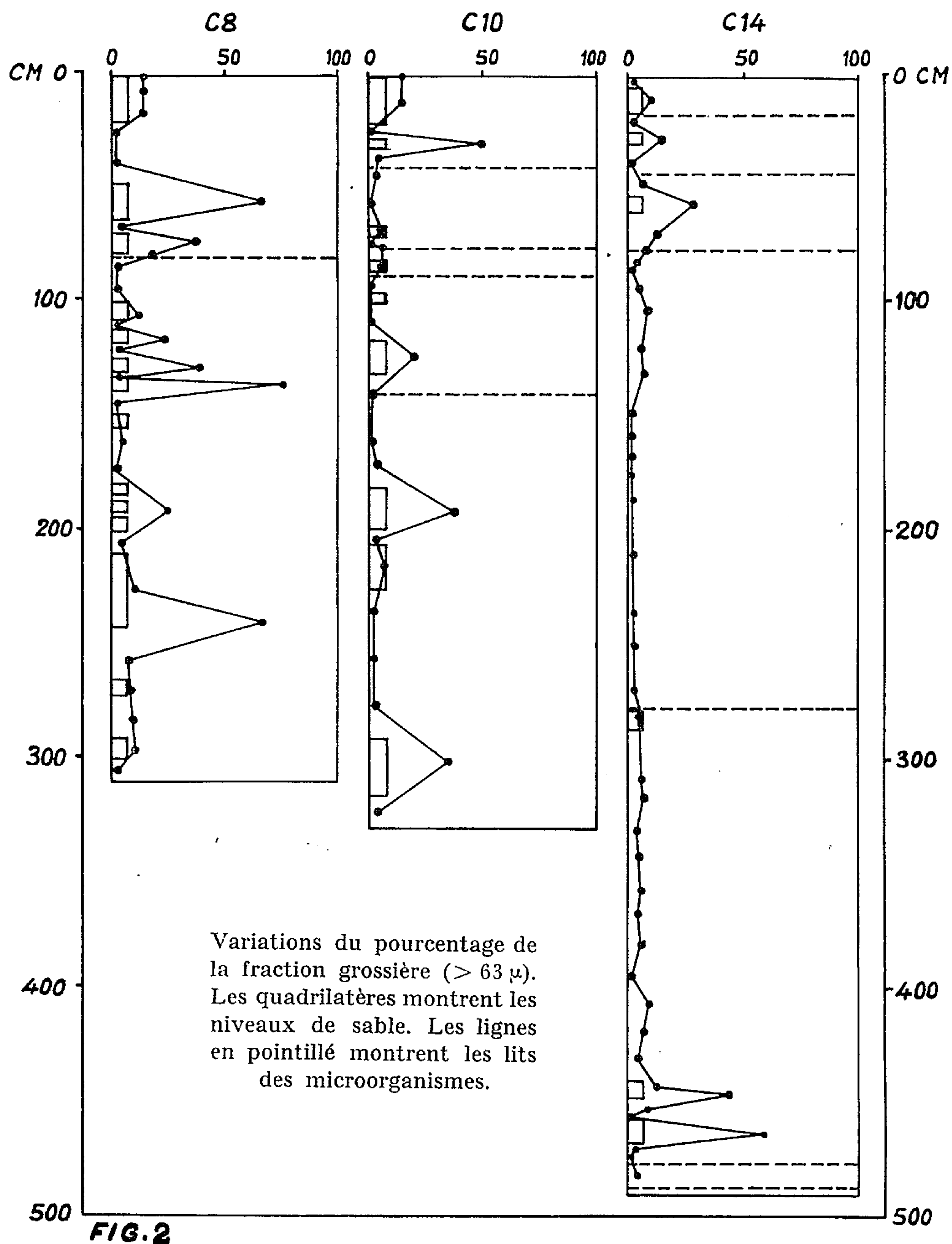


FIG. 1

Position des carottages.
Les carottes 018 et 019 ont été prélevées à bord de l'*Albatross* par H. Pettersson, en 1948.



EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 3. — Carotte C 10 : 27-57 cm. 28-30 cm, sablon; 30-32 cm, vase jaune; 32-35 cm, vase beige; 35-38 cm, sable granoclassé; 38-44 cm, vase jaune clair; 44-50 cm, vase beige; 50-53 cm, sable avec un petit morceau de bois.

Fig. 4. — Carotte C 10 : 57-87 cm. 57-64 cm, vase beige clair; 64-69 cm, sable granoclassé; 69-71 cm, vase beige clair avec des Ptéropodes; 71-79 cm, vase beige; 79-84 cm, sable; 84-87 cm, vase beige.

Fig. 5. — Carotte C 10 : 99-129 cm. 99-101 cm, vase beige; 101-115 cm, vase avec galet de vase; 115-121 cm, vase beige; 121-124 cm, lit de Ptéropodes et de Foraminifères; 124-129 cm, vase beige.

Fig. 6. — Carotte C 8 : 61-88 cm. 61-63 cm, lit de Ptéropodes; 63-70 cm, vase sableuse; 70-83 cm, base beige; 83-88 cm, sable.

Fig. 7. — Carotte C 14 : 435-462 cm. 435-444 cm, sable granoclassé; 444-454 cm, vase beige; 454-462 cm, sable granoclassé.

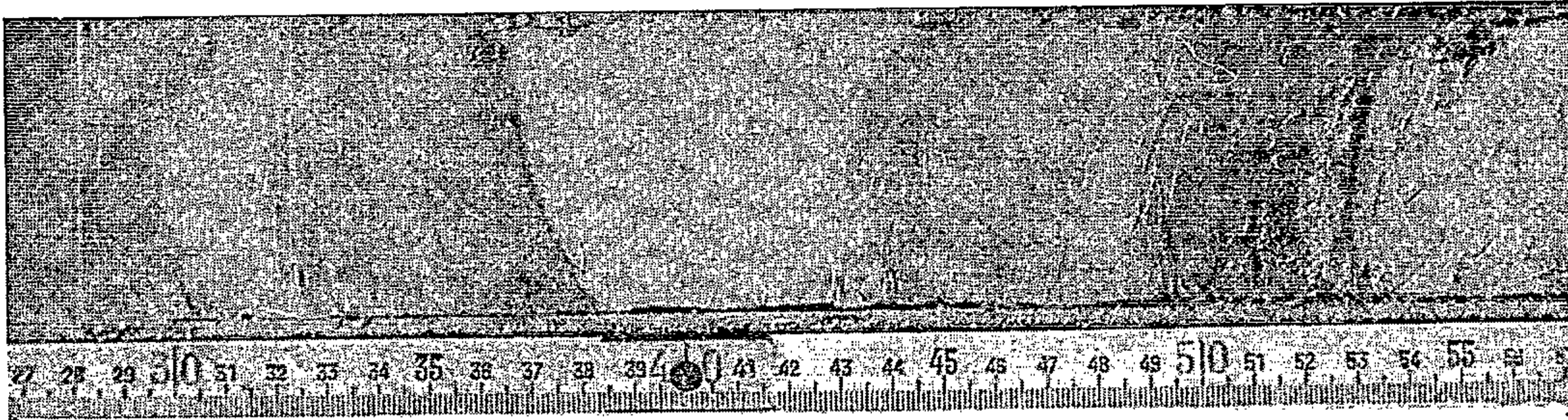


FIG. 3

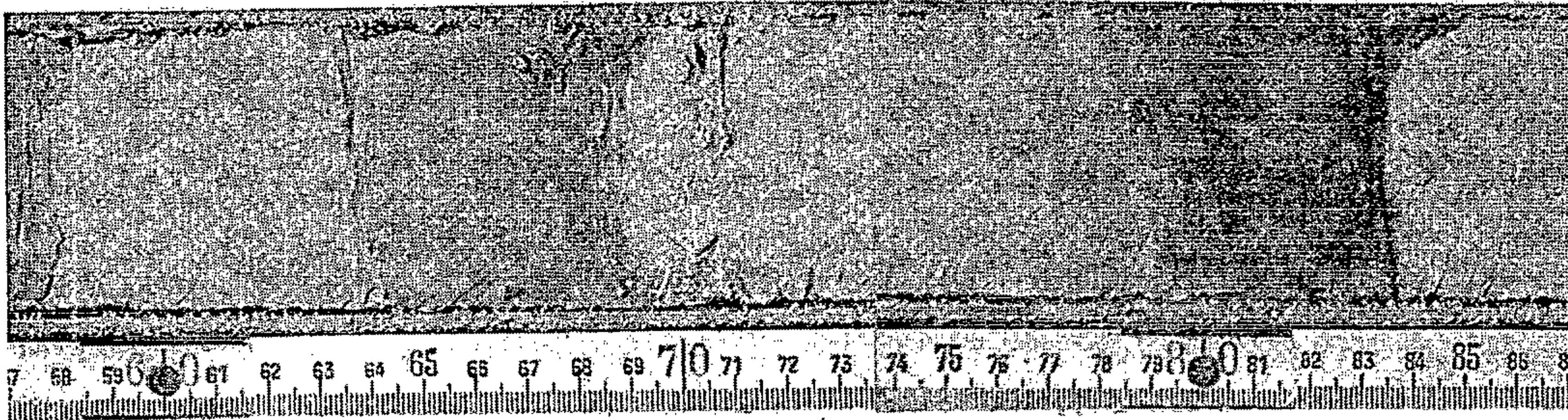


FIG. 4

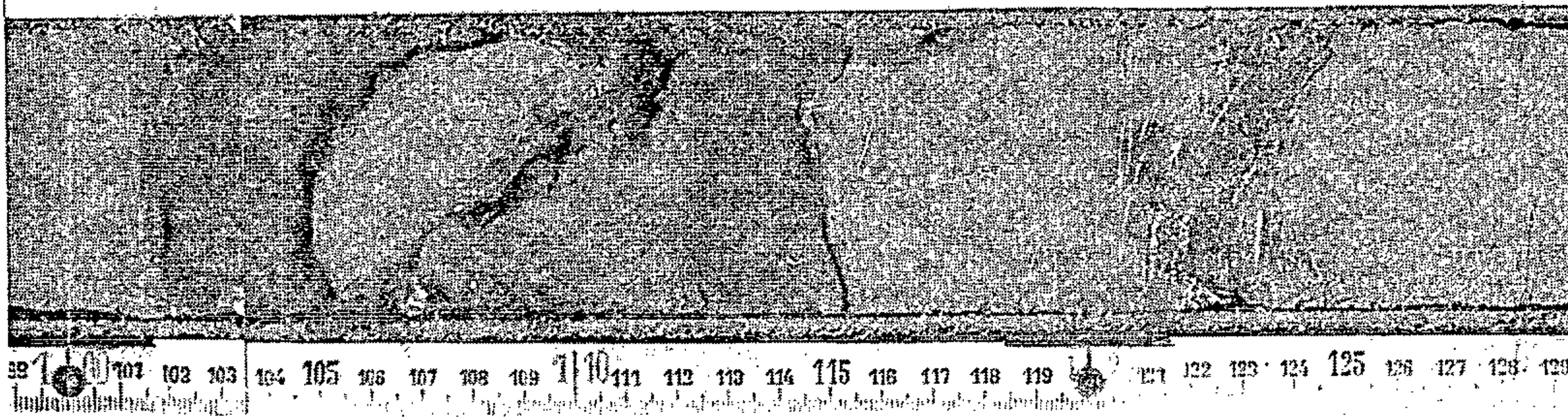


FIG. 5

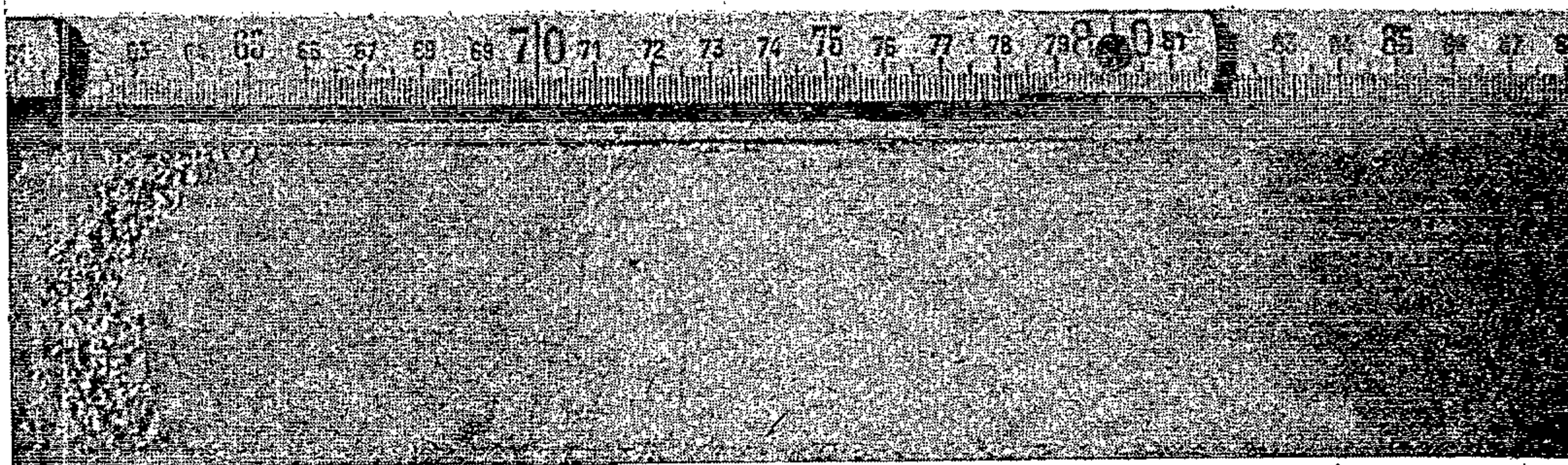


FIG. 6

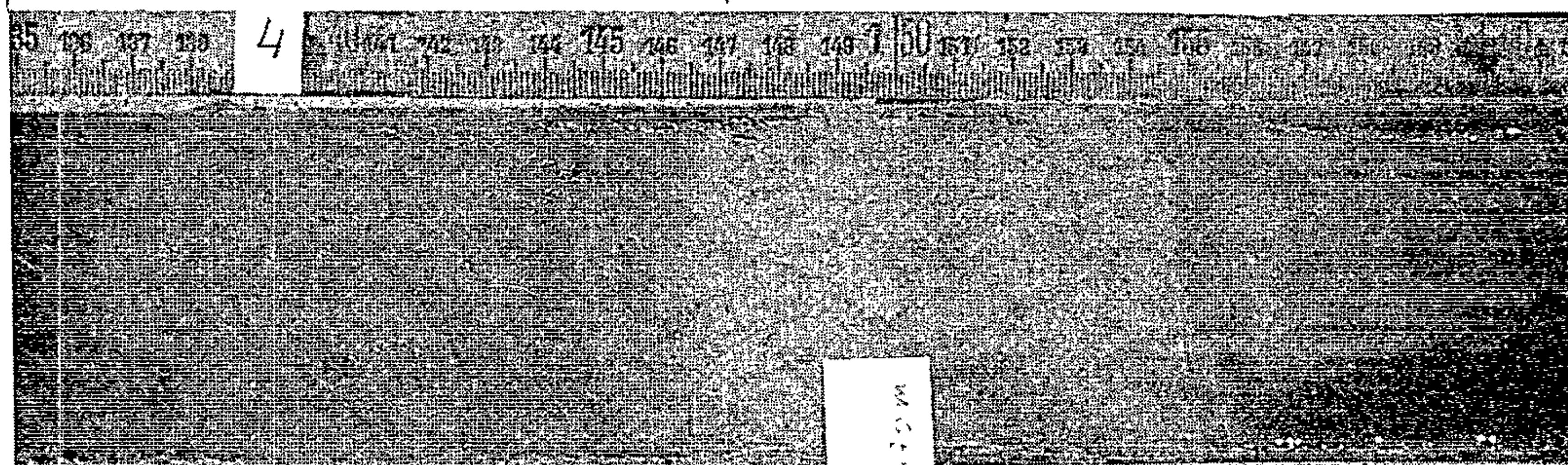


FIG. 7

littoral des Alpes-Maritimes, à des profondeurs allant de 2 000 à 2 500 m, des sédiments grossiers, galets et sables, s'étaient accumulés, transportés vraisemblablement par des courants de turbidité.

Nous avons pu réaliser en juillet 1961, une campagne de carottages dans la plaine abyssale située entre les Alpes-Maritimes, la Corse, la Sardaigne et Minorque. Ces sondages ont été faits à bord du bâtiment de recherches *La Calypso*, avec le carottier à piston de la Station de Villefranche-sur-Mer.

On a cherché à les exécuter dans la plaine en dessous de 2 600 m, les uns sur les bosses, figurées (à tort ou à raison) sur la carte à 1/1 000 000e de J. Bourcart, éditée par le Musée Océanographique de Monaco, les autres dans les creux entre les bosses. Position des carottages (*fig.* 1).

Carotte n°.	Latitude.	Longitude.	Profondeur non corrigée (m).	Longueur de la carotte (cm).
C 6.....	42° 18,5' N	6° 41,8' E	2 580	410
C 7.....	42° 15,2' N	7° 25' E	2 652	382
C 8.....	42° 29' N	7° 17' E	2 632	310
C 9.....	42° 06' N	7° 40' E	2 655	380
C 10.....	42° 47' N	7° 47' E	2 600	330
C 11.....	41° 52' 48" N	8° 43' 42" E	670	517
C 12.....	41° 56' N	7° 10' E	2 673	370
C 13.....	41° 58' N	7° 05' E	2 618	146
C 14.....	41° 24' N	7° 05' E	2 673	490
C 15.....	41° 02' N	8° 17' E	50	200

Au lieu de trouver une accumulation homogène de boues bleues analogue à celle prélevée entre Carthagène et Oran, J. Ros (1960), [4] on observe des séries régulièrement stratifiées de sablon et même de sable, souvent granoclassé et de vases beige et jaune clair.

La fréquence et l'épaisseur des strates ne sont pas uniformes, mais la séquence se présente toujours dans le même sens. En partant du bas, on rencontre successivement : le sable grossier, le sable fin, le sablon et la vase.

Dans le groupe de sondages C 6, C 7, C 8, C 9 et C 10, on trouve en moyenne dix lits de sable par carotte, avec une épaisseur totale de sable de 170 cm dans 360 cm de sédiment. L'épaisseur totale de sable correspond donc à 47 % de celle du sédiment. Dans les carottes C 12, C 13 et C 14, le nombre et l'épaisseur des niveaux sableux diminuent sensiblement. Dans C 12 et C 14 on trouve sept lits sableux avec une épaisseur totale de 50 cm dans 430 cm de sédiment, soit 11 % du total; dans la carotte C 13 il n'y a pas de sable.

Il est intéressant de remarquer ce dernier fait. Les carottes C 12 et C 13 ont été prélevées à 3 milles de distance l'une de l'autre, mais la carotte C 13 a été prélevée sur un relief de 50 m environ de hauteur, dans la plaine abyssale et C 12 dans le creux qui entoure a peu près entièrement ce relief. Sur une épaisseur de sédiment de 146 cm au sommet de la butte, il n'y a

pas de sable; dans le creux au contraire, on a trouvé six lits de sable avec une épaisseur totale de 24 cm. La topographie du fond s'avère donc un facteur déterminant du mécanisme de la sédimentation : au sommet des buttes on a une sédimentation normale, lente et continue, et dans les creux, et même dans la plaine, on constate la présence des apports turbides, qui peuvent former dans les cas que nous avons observés, jusqu'à 47 % de l'épaisseur de la colonne sédimentaire.

Pourcentage de la fraction grossière ($> 63\ \mu$). — Dans cette étude, nous avons utilisé le tamis Afnor 19, pour diviser le sédiment en deux portions, l'une plus grosse que 63 μ (fraction grossière) et l'autre inférieure à 63 μ (fraction fine). Le pourcentage en poids de la première par rapport au total a été calculé pour chaque échantillon.

La figure 2 montre les variations en pourcentage de la fraction grossière dans les carottes C 8, C 10 et C 14. On voit que dans les couches de vase, elle est presque constamment inférieure à 5 % et que dans les lits de sable, elle est presque toujours supérieure à 25 %; dans certains cas les sables ne sont pas homogènes et l'on observe un granoclassement : par exemple entre les cotes 211-242 cm de C 8 et 439-448 cm de C 14.

Les sables profonds sont riches en quartz et feldspath et en minéraux lourds notamment dans les sondages C 8 et C 14 où nous avons observé des cristaux de riebeckite et de glaucophane, qui ne peuvent provenir que de la Corse. Le mica noir est abondant partout, mais surtout immédiatement en dessus de la limite de la vase; en général il est accompagné de fibres de Posidonies « Naïadacée » provenant des fonds littoraux. Les sables contiennent quelquefois des fragments de bois (*fig.* 3). La contribution des Foraminifères de faible profondeur, ou anciens, paraît faible. Il faut signaler l'abondance de calcite détritique dans les phases fines.

Tois particularités sont à noter :

a. On constate dans plusieurs carottes l'existence dans les sables fins de galets de vase (*fig.* 5) analogues à ceux que J. Bourcart avait déjà signalés au pied de la pente continentale : ceci indique qu'une érosion sous-marine a probablement eu lieu à proximité.

b. L'existence de couches minces anormalement riches en fer, situées en bas des lits de sable : la surface de séparation avec la vase sous-jacente est teinte en rouge vif. Il nous semble difficile d'expliquer ce fait sans recourir à des phénomènes de migration du fer.

c. La partie supérieure de la séquence, formée de vase, comprend souvent une couche de Ptéropodes ou de grands Foraminifères planctoniques, Orbulina et Globigerina. Ces concentrations anormales de microorganismes ont été signalées en Méditerranée orientale par E. Norin (1958) ([5]) et par E. Olausson (1961) ([6]). Elles peuvent être dues a un changement du milieu physico-chimique dans lequel vivaient ces microorganismes, dû par exemple, aux suites d'une tempête; ou à une action des courants

de turbidité : érosion du sol, suivie de triage, puis dépôt au sommet de la séquence. Dans ce cas, la vase fine supérieure au lit de microorganismes serait déposée normalement.

Conclusion. — Si l'on admet que ce remplissage est dû à des courants de turbidité, ceux-ci doivent provenir en partie de la Corse et se sont étendus loin, au moins jusqu'à 60 milles. Il est possible que ces courants aient d'abord cheminé entre deux eaux avant d'atteindre le fond, mais à ce moment ils avancent encore à une vitesse suffisante pour éroder la vase.

Les matériaux prélevés seront étudiés par la suite à divers points de vue. Une nouvelle campagne plus près de Minorque est envisagée pour l'été prochain.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) S. DUPLAIX, *Rep. Swedish Deep Sea Exp.*, 1947-1948, 8, fasc. 2, 1958.
(2) R. TODD, *Rep. Swedish Deep Sea Exp.*, 1947-1948, 8, fasc. 2, 1958.
(3) O. B. BOGGILD, *Rep. Danish Oceanographical Exp.*, 1908-1910, nº 1, 1912.
(4) J. ROS, *Thèse de 3e Cycle*, Université de Paris, 1961.
(5) E. NORIN, *Rep. Swedish Deep Sea Exp.*, 1947-1948, 8, fasc. 1, 1958.
(6) E. OLAUSSON, *Rep. Swedish Deep Sea Exp.*, 1947-1948, 8, fasc. 4, 1961.

BIOLOGIE. — *Induction sexuelle et intersexualité chez une Hydre gonochorique* (Hydra fusca) *par la méthode des greffes.* Note (*) de M. **Paul Brien** et Mme **Élisabeth Pirard.**

Dans une Note précédente, l'un de nous (E. Pirard) (¹) a décrit la technique de greffes longitudinales, en parabiose, d'Hydres de sexe différent, appartenant à l'espèce *H. fusca* (*H. oligactis*) ainsi que la masculinisation généralisée qui en résulte, lorsque ces Hydres greffées sont mises en gamétogenèse à 8 ou 10°.

Ces expériences ont été reprises sur un plus grand nombre d'individus. Soixante greffes longitudinales furent pratiquées le 21 novembre (série A), le 22 novembre (série B), le 23 novembre (série C), le 29 novembre (série D). Pour chacune de ces séries, les témoins des deux sexes furent entretenus dans les mêmes conditions d'élevage.

Tandis que les observations quotidiennes se poursuivaient pour chaque série, certains individus correspondants, de l'une ou l'autre série, étaient photographiés et fixés à divers moments des phases gamétiques et postgamétiques afin de procéder à l'étude histologique de l'induction sexuelle. Les constatations faites sur les individus vivants et sur les préparations histologiques des individus fixés, permettent de confirmer les résultats de la Note précédente et les conclusions qui en furent tirées.

Les deux Hydres de sexe différent, greffées longitudinalement et placées à 8 ou 10°, après que la régulation de régénération s'est produite, entrent toutes en gamétogenèse. Toutes sont masculinisées.

La greffe a eu pour effet d'affronter les deux états physiologiques sexuels, l'un mâle, l'autre femelle. L'état physiologique mâle est dominant et se substitue à l'état physiologique femelle dans toutes les Hydres greffées.

Toutefois, si la masculinisation est générale, elle se présente cependant avec des intensités variables.

Dans la grande généralité des expériences, les individus sont entièrement mâles, la colonne est couverte exclusivement de pustules testiculaires fonctionnelles.

Il est des cas où il subsiste, sur la face génétiquement femelle, des indications plus ou moins accentuées du sexe initial. Dans des ampoules testiculaires en formation, parmi les follicules denses des spermatogonies, se maintiennent des traînées verticales d'oogonies. Leur différenciation ne se poursuit pas longtemps. Au moment où elles amorcent leur accroissement ovocytaire, elles s'histolysent laissant le champ libre à la spermatogenèse.

La ou les taches ovariques peuvent être plus importantes et plus étendues quoique toujours entourées par les follicules testiculaires. L'ovogenèse s'y achève alors jusqu'à la formation d'un, parfois de deux ou trois oocytes, chacun pourvu d'une vésicule germinative typique.

Enfin, il est des cas où se constituent, sur la face génétiquement femelle, une ou deux ampoules exclusivement ovariques parmi de nombreuses enflures testiculaires. De chacune d'elles, éclôt un œuf qui est plus petit cependant que normalement. Dans un individu, un ovocyte enveloppé de spermatocytes et d'un grand nombre de spermatozoïdes actifs avait subi une polyspermie précoce et une segmentation anormale avortive.

On peut s'assurer qu'il n'y a pas une migration de cellules ni envahissement du tissu mâle se substituant au tissu femelle, en colorant, au préalable, les Hydres de sexe différent au bleu de méthylène et au rouge neutre. La démarcation colorée se maintient intacte et visible au moins jusqu'au moment où les manifestations gamétiques sont nettement déclenchéés. Il s'agit donc bien d'une compétition entre deux états sexués. Mais les conditions peuvent être telles que la dominance mâle ne s'exerce qu'imparfaitement et incomplètement, l'Hydre étant alors momentanément intersexuée ou hermaphrodite.

Cette compétition peut être rendue plus sensible lorsque les greffes sont moins bien réussies. Les deux Hydres peuvent rester plus ou moins distinctes l'une de l'autre, n'étant soudées que par la portion antérieure de la colonne et présentant deux pédoncules, ou par la région postérieure de la colonne et ayant deux hypostomes.

Enfin, elles sont parfois réunies comme des Hydres jumelles par un pont plus ou moins étendu faisant communiquer les cavités gastriques. La distance parcourue par l'induction sexuelle dans de telles expériences est plus ou moins étendue, ce qui permet d'en mieux suivre le cheminement et ses processus histologiques.

La première constatation qu'on peut faire est que la gamétogenèse sur la face génétiquement mâle est la plus rapide à se déclencher. Elle est, au contraire, inhibée, un moment, sur la face femelle. Les enflures ectodermiques gamétogénétiques sont donc inégalement développées sur les deux faces de l'Hydre, au début de la gamétogenèse. Cette inhibition de l'ovogenèse est préparatoire à l'induction spermatogénétique qui se déclenche alors sur la face femelle, progressivement et à partir des limites de la région mâle avec lesquelles elle est en contact. Le renversement de l'orientation sexuelle des cellules germinales femelles ne se fait donc que pour autant qu'elles n'aient pas amorcé l'ovogenèse et sont encore au stade ovogonies primaires.

Une seconde constatation, corollaire de la première, révèle que l'induction masculinisante met un temps plus ou moins long à envahir la face femelle, et d'autant plus que les deux Hydres greffées sont plus complètement dégagées l'une de l'autre. En certains points, les oogonies peuvent donc avoir le temps d'entrer en différenciation ovocytaire, avant que l'induction masculinisante ne les atteigne. Selon l'importance du retard, la tache ovarique sera plus ou moins étendue, la différenciation ovocytaire plus ou moins accentuée.

Le plus souvent, lorsque la spermatogenèse gagne la zone où ces oogonies commencent leur accroissement ovocytaire, celles-ci s'histolysent. Mais elles ont pu disposer du temps nécessaire pour se différencier. A partir de ce moment, la présence de zones spermatogénétiques environnantes n'empêche pas l'achèvement de cette ovogenèse localisée et momentanée.

Tôt ou tard, et notamment après l'éclosion de l'œuf, toute la zone femelle n'en sera pas moins masculinisée.

L'induction masculinisante est donc qualitative mais elle varie quantitativement selon l'importance de la portion mâle greffée et est fonction du temps nécessaire pour parcourir l'espace qui sépare la région mâle et la portion femelle. On s'en rend bien compte dans les préparations où, en un même endroit, la spermatogenèse se développe aux dépens des cellules interstitielles de la base de l'ectoderme, refoulant vers la périphérie les oogonies qui avaient commencé à se former. L'inversion se produit donc sur place, en des temps différents, la spermatogenèse venant se substituer à une ovogenèse amorcée.

Ces observations viennent appuyer les considérations de la Note précédente. L'orientation sexuelle des cellules devenues germinales est fonction de l'état physiologique des tissus somatiques qui les contiennent et déterminée peut-être par une sécrétion hormonale consécutive à la digestion (2).

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) E. Pirard, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1997.

(2) P. Brien, *Bul. Biol. France-Belgique*, 95, n° 2, 1961.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur les dérivés d'un ensemble d'entiers algébriques.*

Note (*) de Mme **Marthe Grandet**, présentée par M. Paul Montel.

Soient K un corps quadratique imaginaire et Σ l'ensemble des entiers algébriques θ sur K n'ayant qu'un conjugué extérieur au cercle unité. Alors θ est zéro d'un polynome $P(z) \equiv z^s + a_{s-1} z^{s-1} + \ldots + a_0$ où les a_i sont des entiers de K, le nombre imaginaire conjugué $\bar{\theta}$ de θ est zéro de $\overline{P}(z)$ dont les coefficients sont aussi des entiers de K. Si $P(z)$ est irréductible sur K il en est de même de $\overline{P}(z)$, et θ n'est réel que si $P(z)$ est à coefficients entiers rationnels, alors $\theta \in S$ (ensemble des nombres de Pisot-Vijayaraghavan) si θ n'est pas réel il appartient à $\bar{S}_2$ (ensemble des entiers algébriques sur Q ayant deux conjugués imaginaires extérieurs au cercle unité), mais inversement tout au nombre de $\bar{S}_2$ n'appartient pas nécessairement à un ensemble Σ' (pour le voir il suffit de prendre un nombre de $\bar{S}_2$ de degré impair).

De même que les nombres $\theta \in S$ sont caractérisés par le fait qu'il existe un nombre $\lambda \in Q(\theta)$ tel que pour tout n : $\lambda\theta^n = u_n + \varepsilon_n$ où u_n est un entier rationnel et où la série $\sum_{n=0}^{\infty} \varepsilon_n^2$ converge, les nombres $\theta \in \Sigma$ sont caractérisés par le fait qu'il existe $\lambda \in K(\theta)$ tel que pour tout n : $\lambda\theta^n = u_n + \varepsilon_n$ où u_n est un entier de K et où la série $\sum_{n=0}^{\infty} |\varepsilon_n^2|$ converge ([1]). On sait que l'ensemble S est fermé [([2]), ([3])], ainsi que l'ensemble S_2 ([4]), nous allons montrer que les *ensembles* Σ *sont fermés*. La réunion des ensembles Σ forme donc un sous ensemble fermé de l'ensemble fermé $S \cup S_2$.

A tout nombre $\theta \in \Sigma$ on peut associer une fraction rationnelle $A(z)/Q(z)$ ayant la propriété suivante (propriété P) :

1° Pour $|z| = 1$: $|A(z)| \leq |Q(z)|$;

2° $A(z)/Q(z)$ admet le seul pôle $1/\theta$ à l'intérieur du cercle unité;

3° Au voisinage de l'origine : $A(z)/Q(z) = \sum_{n=0}^{\infty} u_n z^n$ où les u_n sont des entiers de K.

On montre de la même manière que pour l'ensemble S ([2]) que ces fractions forment une famille compacte et l'on en déduit que Σ est un ensemble fermé.

Si l'on pose $Q(z) \equiv z^s P(1/z)$, les fractions $\overline{P}(z)/Q(z)$ possèdent la propriété P si θ n'est pas une unité quadratique sur K; mais même dans ce cas on peut trouver une fraction rationnelle répondant à la question.

A une suite de nombres $\theta_\mu \in \Sigma$ convergeant vers un nombre θ on peut associer une suite de fractions rationnelles $A_\mu(z)/Q_\mu(z)$ d'où l'on extrait une sous-suite convergeant vers $A(z)/Q(z)$; et l'on montre que la valeur moyenne de $A(z)/Q(z)$ sur le cercle unité est inférieure à 1. On montre ensuite de même que pour l'ensemble S que l'existence d'une telle fraction rationnelle caractérise les nombres $\theta \in \Sigma'$, ensemble dérivé de Σ.

D'une manière analogue, les nombres de l'ensemble Σ'', dérivé second de Σ, ainsi que les nombres de S'', peuvent être caractérisés par la propriété suivante :

Il existe trois polynomes, $A(z)$, $A_1(z)$ *et* $Q_1(z)$ *à coefficients entiers du corps de base* (Q *ou* K), *tels que* $Q_1(0) \neq 0$ *et* $A(0) \neq 0$ *mais* $A_1(z)$ *peut être identiquement nul, et que l'on ait, pour tout n, entier positif ou nul :*

$$|A(z) + z^n A_1(z)| \leqq |Q(z) + z^n Q_1(z)| \quad \text{pour} \quad |z| = 1,$$

l'égalité n'ayant lieu qu'en un nombre fini de points.

La condition est évidemment suffisante. Pour montrer qu'elle est nécessaire, on utilise la démonstration indiquée dans une précédente Note (5), au sujet des nombres $\theta \in S''$, qui peut être appliquée au cas des nombres $\theta \in \Sigma''$. On construit une suite de fractions rationnelles $A_m(z)/Q_m(z)$, ayant la propriété P, associées à une suite de nombres $\theta_m \in S'$ ou Σ' tendant vers $\theta \in S''$ ou Σ'', telles que pour tout m on ait

$$\frac{A_m(z)}{Q_m(z)} - \frac{A(z)}{Q(z)} = z^m(\ldots)$$

et ces fractions peuvent s'écrire :

$$\frac{A^m(z)}{Q_m(z)} = \frac{A(z) + z^n A_1(z)}{Q(z) + z^n Q_1(z)},$$

n dépendant linéairement de m. On en déduit immédiatement le résultat indiqué.

Par récurrence, on peut généraliser ce résultat, et montrer que :

Pour qu'un nombre θ *de* S *ou* Σ *appartienne à* $S^{(p)}$ *ou* $\Sigma^{(p)}$, *ensembles dérivés* $p^{\text{ièmes}}$ *de* S *ou* Σ, *il faut et il suffit qu'il existe* $2p-1$ *polynomes* $A(z)$, $A_1(z)$, ..., $A_{p-1}(z)$, $Q_1(z)$, ..., $Q_{p-1}(z)$, *à coefficients entiers du corps de base* (Q *ou* K), *ou* $a(0) \neq 0$, $Q_i(0) \neq 0$ $(i = 1, \ldots, p-1)$ *mais les* $A_j(z)$ $(j = 1, \ldots, p-1)$ *peuvent être identiquement nuls, et que pour tout système de* $p-1$ *entiers positifs ou nuls :* $n_1, \ldots, n_{p-1}$, *on ait*

$$|A(z) + z^{n_1} A_1(z) + \ldots + z^{n_{p-1}} A_{p-1}| \leqq |Q(z) + z^{n_1} Q_1(z) + \ldots + z^{n_{p-1}} Q_{p-1}(z)|$$

pour $|z| = 1$, *l'égalité n'ayant lieu qu'en un nombre fini de points.*

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) CH. PISOT, *Ann. Roy. Sc. Sup. Pisa*, II, 7, 1938, p. 205-248.

(2) DUFRESNOY et CH. PISOT, *Bull. Sc. Math.*, 77, 1953.

(3) R. SALEM, *Duke Math. J.*, 11, 1944, p. 103-108.

(4) J. B. KELLY, *Amer. J. Math.*, 72, 1950, p. 565-572.

(5) M. GRANDET, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1542.

ALGÈBRE. — *Hensélisation.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Lafon**, présentée par M. René Garnier.

On résout le problème universel posé dans ([1]) en s'affranchissant des hypothèses noethériennes.

Les notations sont celles de ([1]) et ([2]). Toutefois, nous conviendrons de dire qu'un couple (A, a) est un r-couple si l'idéal a est contenu dans le radical de A et que c'est un u-couple s'il existe un r-couple le dominant. Si (A, a) est un u-couple et si S est la partie multiplicative $1 + a$, le r-couple (A_S, a_S) domine (A, a) et est appelé le r-couple associé au u-couple (A, a). On vérifie sans difficulté :

1° si l'anneau A est intègre, tout couple (A, a) est un u-couple;

2° si l'anneau A est noethérien, pour que le couple (A, a) soit un u-couple, il faut et il suffit que la topologie a-adique sur A soit séparée.

1. *Complété inductif d'un r-couple.* — Une définition analogue pourrait être donnée pour un u-couple. La considération du r-couple associé permet de s'en dispenser.

Soient (A, a) un r-couple, ω l'anneau premier de A, I l'ensemble ordonné par inclusion des parties finies de A contenant 1.

Si i appartient à I, on note ω_i l'anneau engendré par i, a_i l'idéal $a \cap \omega_i$, S_i la partie multiplicative $1 + a_i$, ω'_i l'anneau $(\omega_i)_{S_i}$, a'_i l'idéal $a_i\omega'_i$, $\hat{\omega}_i$ le complété commun de ω_i et de ω'_i dans les topologies a_i et a'_i-adiques respectivement.

Les injections canoniques f_{ji} de ω_i dans ω_j si j contient i se prolongent par continuité en des homomorphismes continus $\hat{f}_{ji}$ de $\hat{\omega}_i$ dans $\hat{\omega}_j$. On note $(A'', \hat{f}_i)$ la limite inductive du système inductif $(\hat{\omega}_i, \hat{f}_{ji})$. L'anneau A'' est appelé *le complété inductif* de A.

On vérifie, sans difficulté, que A est un sous-anneau de A'' et que A'' est A-fidèlement plat.

Cette notion se « module » comme suit. Soit E un A-module. On désigne par $(e_m)_{m \in M'}$ un système de générateurs de E sur A et par M l'ensemble des parties finies de M' ordonné par inclusion.

Si i appartient à I, on désigne par $E_{i,\mu}$ le ω_i-module (de type fini) engendré par la partie μ de M et par $\hat{E}_{i,\mu}$ le complété a_i-adique. On vérifie que l'injection canonique de $E_{i,\mu}$ dans $E_{j,\nu}$ si i (resp. μ) est contenu dans j (resp. ν) est uniformément continue et se prolonge en un homomorphisme continu $\hat{g}_{(j,\nu),(i,\mu)}$ de $\hat{E}_{i,\mu}$ dans $\hat{E}_{j,\nu}$.

Soit $(E''_M, \hat{g}_{i,\mu})$ la limite inductive du système inductif $(\hat{E}_i, \hat{g}_{(j,\nu),(i,\mu)})$. On vérifie que E''_M s'identifie fonctoriellement à $E \otimes_A A''$, ce qui montre l'indépendance de la définition vis-à-vis du choix du système de générateurs.

En particulier, si s est un idéal de A, $s^0 = s \otimes_A A^0$ est un idéal de A^0 qui s'identifie à $s\,A^0$ et $(A^0/s^0) = A^0/sA^0 = (A/s)^0$.

On vérifie que aA^0 est contenu dans le radical de A^0 et que le r-couple $(A^0, a\,A^0)$ domine (A, a). Si A est local d'idéal maximal a, A^0 est local d'idéal maximal $a\,A^0$.

2. *Le lemme bilinéaire.* — On considère un r-couple (A, a) tel qu'il existe un r-couple (B, b) avec $A = B^0$ et $a = b\,B^0$. Ce couple satisfait à une forme plus générale du lemme bilinéaire de M. Samuel ([5]), à savoir :

Lemme bilinéaire. — *Soient* (A, a) *le r-couple défini ci-dessus,* E, F, G *trois* A-*modules (non nécessairement de type fini), f une application bilinéaire de* E × F *dans* G, x, y_1, z_1 *des éléments de* G, E, F *respectivement tels que :*

(1) $$x = f(y_1, z_1) \bmod aG,$$

(2) $$G = f(y_1, F) + f(E, z_1).$$

Il existe, alors, $y = y_1 \bmod a\,E$ *et* $z = z_1 \bmod a\,F$ *tels que* $x = f(y, z)$.

On en déduit, en particulier :

Corollaire. — *Soit* (A, a) *un r-couple. Le couple* $(A^0, a\,A^0)$ *est hensélien.*

3. *Hensélisation d'un r-couple.* — L'hensélisation d'un u-couple se définirait de manière analogue.

Proposition. — *Soient* (A, a) *et* (A', a') *deux r-couples,* φ *un morphisme de* (A, a) *dans* $(A,' a)$, *c'est-à-dire un homomorphisme d'anneaux tel que* $\overset{-1}{\varphi}(a') = a$.

Il existe alors un morphisme φ^0 *et un seul de* (A^0, a^0) *dans* (A'^0, a'^0) *prolongeant* φ.

Nous définirons, alors, l'*hensélisation* du r-couple (A, a) comme étant la (A^0, a^0)-hensélisation de (A, a). Nous ne savons pas dans le cas général si cette définition coïncide avec celle donnée dans (1) dans le cas où A est noethérien. C'est, en tout cas, vrai, dans le cas de M. Nagata où A est local d'idéal maximal a.

Une démonstration formellement identique à celle donnée dans (1), compte tenu de la proposition ci-dessus montre :

Théorème. — *Soit* φ *un morphisme du r-couple* (A, a) *dans le r-couple hensélien* (A, a'). *Si* (A^*, a^*) *désigne l'hensélisation de* (A, a), *il existe un couple* (B, b) *dominé par* (A', a') *et tel que* φ *se factorise par* (B, b), *et un morphisme* χ *de* (A^*, a^*) *sur* (B, b) *tel que l'homomorphisme d'anneaux correspondant soit surjectif et que le diagramme :*

$$\begin{array}{ccccc} (A, a) & \rightarrow & (B, b) & \rightarrow & (A', a') \\ \downarrow & \nearrow_{\chi} & & & \\ (A^*, a^*) & & & & \end{array}$$

(with $\varphi : (A, a) \rightarrow (A', a')$ along the top)

soit commutatif.

Si (A′, *a*′) *domine* (A, *a*), *le couple* (B, *b*) *est la* (A′, *a*′)*-hensélisation de* (A, *a*).

Il serait possible de donner le théorème analogue, en termes d'hensélisation de Nagata.

4. *Quelques propriétés de l'hensélisation.* — Supposons que A* soit intègre et que le *r*-couple hensélien (A′, *a*′) domine (A, *a*). Alors, l'homomorphisme associé au morphisme χ du théorème est un isomorphisme. En d'autres termes, toutes les hensélisations sont isomorphes. On montre qu'il en est ainsi dans le cas où A est local intègre intégralement clos, non nécessairement noethérien, d'idéal maximal *a* : en fait, l'anneau A'' est alors intègre intégralement clos (6).

On voit, de même, que si la topologie *a*-adique sur A est séparée, il en est de même de la topologie *a**-adique sur A*.

Dans le cas général, l'étude de A* semble assez difficile car on perd les bonnes propriétés des anneaux locaux géométriques ou arithmétiques. Signalons, toutefois, le résultat suivant, sans utilité dans le cas de M. Nagata, mais qui l'est peut-être, dans d'autres cas :

Proposition. — *Soient* (A, *a*) *un r-couple tel que l'anneau* A *soit noethérien,* Â *le complété a-adique de* A. *On suppose que le r-couple hensélien* (A′, *a*′) *domine* (A, *a*) *et que la* (A′, *a*′) *hensélisation de* (A, *a*) *est de la forme* (C, *a*C). *Alors,* (C, *a* C) *s'identifie à la* (Â, *a* Â)*-hensélisation de* (A, *a*).

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) J.-P. Lafon, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2978.

(2) J.-P. Lafon, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 53.

(3) M. Nagata, *Nagoya Math. J.*, 5, 1953, p. 45-57.

(4) M. Nagata, *On the theory of Henselian Rings*. III, *Memoirs of the College of Science*, University of Kyoto, série A, 32, Maths n° 1, 1959.

(5) P. Samuel, *Remarques sur le lemme de Hensel* (*Proc. of the Int. Cong.*, Amsterdam, 1954).

(6) La construction de l'hensélisation de Nagata dans ce cas particulier par une méthode analogue à celle définie dans (1) est considérablement simplifiée par suite de la validité d'un théorème analogue au théorème 4 de (3). Le rôle joué par les extensions « quasi de décomposition » apparait alors clairement.

(*Faculté des Sciences de Montpellier.*)

THÉORIE DES GROUPES. — *Théorème de Bruhat et sous-groupes paraboliques.* Note (*) de M. **Jacques Tits**, transmise par M. Frans Van den Dungen.

On étudie, d'un point de vue « axiomatique », quelques propriétés des sous-groupes de Borel et des sous-groupes paraboliques d'un groupe algébrique. Pour l'explication des hypothèses et l'origine de certains raisonnements, *cf.* C. Chevalley, *Tôhoku Math. J.*, 7 (2), 1955, p. 14-66 (particulièrement le paragraphe III), et le *Séminaire Chevalley*, 1956-1958.

Soient G un groupe et B, N deux sous-groupes. On supposera que $H = B \cap N$ est invariant dans N et que $W = N/H$ est engendré par ses éléments involutifs (i. e. de carré 1). Soit $R = \{r_i\}$ un ensemble de générateurs involutifs de W, où i parcourt un ensemble d'indice I (on suppose $r_i \neq 1$ et $r_i \neq r_j$ si $i \neq j$). Pour toute partie J de I, soit W_J le sous-groupe de W engendré par les r_j ($j \in J$). Pour tout $w \in W$, soit $l(w)$ le plus petit entier l tel que w soit un mot de longueur l en les r_i. Si $M_1, \ldots, M_p$ désignent des éléments ou des parties quelconques de N dont les images canoniques dans W sont $X_1, \ldots, X_p$, l'ensemble $N_1BN_2B\ldots BN_p$, qui dépend seulement des X_k, sera écrit, par abus de notation, $X_1BX_2B\ldots BX_p$. Le théorème 1 est relatif aux propriétés suivantes, où $i \in I$, w, $w' \in W$ et J, $K \subset I$:

(i) Quel que soit J, $G_J = BW_JB$ est un groupe;

(i') Pour tout i, $G_i = B \cup (Br_iB)$ est un groupe;

(ii) Quels que soient w et w', si $BwB = Bw'B$, $w = w'$;

(iii) Quels que soient i et w, $r_iBw \subset (BwB) \cup (Br_iwB)$;

(iv) Quels que soient i et w, si $l(r_iw) \geq l(w)$, $r_iBw \subset Br_iwB$;

(v) Quels que soient i et w, si $w' = r_iw$, on a $B \subset r_iBr_iwBw^{-1}$ ou bien $B \subset r_iBr_iw'Bw'^{-1}$;

(vi) Quels que soient J et K, $G_JG_K = BW_JW_KB$.

Théorème 1. — *L'ensemble des propriétés* (i) *à* (vi) *est conséquence de chacun des ensembles partiels suivants :* (iii); (i') + (iv); (i') + (v).

Démonstration. — (iii) $\Rightarrow$ (i) est évident.

(iii) $\Rightarrow$ (ii). Soit $l(w) \leq l(w')$. La démonstration se fera par induction sur $l(w)$. L'implication est évidente pour $l(w) = 0$. Soient $l(w) = l$ et $w = r_iw''$ avec $l(w'') = l - 1$. On a $r_iw''B = wB \subset Bw'B$, donc

$$w''B \subset r_iBw'B \subset (Bw'B) \cup (Br_iw'B) \quad \text{et} \quad Bw''B = Bw'B \quad \text{ou} \quad Br_iw'B.$$

Par l'hypothèse d'induction, il s'ensuit que $w'' = w'$ ou r_iw', mais $l(w'') < l(w')$, donc $w'' = r_iw'$ et $w = w'$.

(iii) + (ii) $\Rightarrow$ (iv). La démonstration se fera par induction sur $l(w)$. Soient $l(w) = 1$ et $w = w'r_j$ avec $l(w') = l - 1$. Supposons, par l'absurde,

que $r_i B w \not\subset B r_i w B$. On a alors $(r_i B w) \cap (B w B) \neq \emptyset$, donc $(r_i B w') \cap (B w B r_j) \neq \emptyset$. Or, $r_i B w' \subset B r_i w' B$ (par l'hypothèse d'induction) et $B w B r_j \subset (B w B) \cup (B w' B)$ [d'après (iii)]. On a donc

$$(B r_i w' B) \cap ((B w B) \cup (B w' B)) \neq \emptyset,$$

d'où, tenant compte de (ii), $r_i w' = w$ ou w', donc enfin $w' = r_i w$, ce qui contredit l'hypothèse $l(r_i w) \geqq l(w)$.

(iv) $\Rightarrow$ (v) est évident si l'on tient compte du fait qu'une au moins des deux inégalités $l(w) \leqq l(w') = l(r_i w)$ et $l(w') \leqq l(w) = l(r_i w')$ est satisfaite.

(v) + (i') $\Rightarrow$ (iii). Soit $w' = r_i w$. D'après (v), on a $r_i B w \subset B r_i w B$, ou bien $r_i B w' \subset B w B$. Dans le premier cas, (iii) est évident. Dans le second cas, on a, tenant compte de (i'),

$$r_i B w = r_i B r_i w' \subset (B w') \cup (B r_i B w') \subset (B w' B) \cup (B w B).$$

(iii) $\Rightarrow$ (vi) est évident.

Le théorème est ainsi démontré.

Nous supposerons dorénavant que les conditions (i) à (vi) sont remplies, que G est engendré par B et N [d'où $G = G_I = BWB$, d'après (i)] et que

(vii) $r_i B r_i \neq B$ pour tout $i \in I$.

Cette dernière condition n'est pas une conséquence des autres comme le montre le cas où $B = \{1\}$, et $G = N = W$. Enfin nous appellerons *sous-groupes de Borel* (resp. *paraboliques*) les sous-groupes de G conjugués à B (resp. à l'un des B_J, $J \subset I$).

Proposition 1. — *Si* $l(r_i w) \leqq l(w)$, $(r_i B w) \cap (B w B) \neq \emptyset$ (*autrement dit*, $r_i B w \not\subset B r_i w B$).

Démonstration. — En vertu de (i') et (vii), $(r_i B r_i) \cap (B r_i B) \neq \emptyset$, donc $(r_i B w) \cap (B r_i B r_i w) \neq \emptyset$. La proposition résulte alors du fait que, d'après (iv), $B r_i B r_i w \subset B w B$.

Corollaire 1. — *Quels que soient* $i \in I$ *et* $w \in W$, $l(r_i w) \neq l(w)$.

Corollaire 2. — *Si* $l(r_i w) < l(w)$, $r_i B \subset B w B w^{-1} B$.

Proposition 2. — *Soient*

$$l(w) = l, \qquad w = r_{i(1)} r_{i(2)} \ldots r_{i(l)} \qquad \text{et} \qquad J = \{i(1), i(2), \ldots, i(l)\}.$$

Alors, G_J *est engendré par* $w B w^{-1} B$ (*donc aussi par* $w B$).

Démonstration. — Par application répétée du corollaire 2, on montre successivement que le groupe engendré par $w B w^{-1} B$ contient $r_{i(1)} B$, $r_{i(2)} B$, etc.

Corollaire 3. — *Si* $w G_J w^{-1} \subset G_K$ $(J, K \subset I)$, $w B \subset G_K$.

En effet, G_K contient $w B w^{-1}$, donc aussi le groupe engendré par $w B$ d'après la proposition 2.

Les deux théorèmes suivants sont des conséquences immédiates de la proposition 2 et du corollaire 3.

THÉORÈME 2. — *Les* $G_J (J \subset I)$ *sont les seuls sous-groupes de* G *contenant* B. *Les sous-groupes paraboliques sont donc tous les sous-groupes de* G *qui contiennent un sous-groupe de Borel.*

THÉORÈME 3. — *Deux sous-groupes paraboliques distincts contenant un même sous-groupe de Borel ne sont jamais conjugués. Deux sous-groupes paraboliques conjugués contenus dans un même sous-groupe parabolique* P *sont conjugués par un élément de* P. *Tout sous-groupe parabolique est son propre normalisateur.*

PROPOSITION 3. — *Le système de générateurs* R *de* W *est minimal.*

Démonstration. — Supposons que $R' = R - \{r_i\}$ engendre W, et soit $r_i = r_{j(1)} r_{j(2)} \ldots r_{j(l)}$ un mot de longueur minimale exprimant r_i comme produit d'éléments de R'. Toutes les hypothèses faites sur G, B, N et R restant vérifiées lorsqu'on remplace R par R', on peut appliquer la proposition 2, avec $w = r_i$, et l'on voit que le groupe $G_i = B \cup (Br_i B)$, engendré par $r_i B$, contient $Br_{j(1)}B$, $Br_{j(2)}B$, etc., ce qui est absurde.

La proposition 3 et le théorème 2 ont pour conséquence immédiate le

THÉORÈME 4. — *Soient* J, K *deux parties quelconques de* I. *On a* $G_J \cap G_K = G_{J \cap K}$. *Si* $G_J = G_K$, $J = K$. *Il s'ensuit que le treillis des sous-groupes de* G *contenant un sous-groupe de Borel donné est canoniquement isomorphe au treillis des parties de* I.

COROLLAIRE 4 : $W_J \cap W_K = W_{J \cap K}$.

(*) Séance du 9 avril 1962.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur certains espaces vectoriels de fonctions entières.* Note (*) de M. **Maurice Falgas**, présentée par M. Paul Montel.

Cette Note fait suite à une Note du même titre publiée récemment.

3. *Propriétés des espaces.*

Théorème 5. — *Les espaces $\mathcal{J}_{\rho,k}$ sont des espaces de Fréchet et des espaces de Montel. De plus, ce sont des espaces nucléaires.*

L'isomorphisme entre $\mathcal{J}_{\rho,k}$ et un certain espace $\mathcal{H}_0$ lorsque $\mathcal{J}_{\rho,k}$ est de première espèce et la nucléarité de $\mathcal{J}_{\rho,k}$ lorsqu'il est de seconde espèce permettent de définir simplement les applications linéaires bornées U de $\mathcal{J}_{\rho,k}$ dans un espace vectoriel topologique localement convexe séparé E quelconque et plus généralement les applications linéaires continues de $\mathcal{J}_{\rho,k}$ dans E. Lorsque $\mathcal{J}_{\rho,k}$ est de première espèce, on peut écrire $U = HL$, où L est la transformation de Laplace-Borel d'ordre ρ, qui applique comme il a été indiqué au théorème 3, $\mathcal{J}_{\rho,k}$ sur $\mathcal{H}_0$. H est défini au moyen d'une fonction holomorphe locale (1) $\bar{h}$ nulle à l'infini, à valeurs dans E vérifiant la propriété suivante :

Il existe un représentant h de $\bar{h}$ défini dans un voisinage V *de* $\complement$D *et un borné* A *dans* E *tel que pour tout compact* K *dans* V, *h* (K) *est absorbé par* A.

On a si $g \in \mathcal{H}_0$:

$$H(g) = \frac{1}{2i\pi}\int_\Lambda h(\xi)\, g(\xi)\, d\xi$$

(Λ, contour rectifiable simple laissant $\complement$D en son extérieur, ayant en son intérieur les points singuliers de h et parcouru dans le sens direct autour de ces derniers).

Si $\mathcal{J}_{\rho,k}$ est de seconde espèce, on a $U = HL\Phi$, Φ étant un monomorphisme analogue à celui défini dans le théorème 2 avec un choix convenable de a.

Dans tous les cas U est nucléaire. On peut définir d'une manière analogue les applications linéaires continues de $\mathcal{J}_{\rho,k}$ dans E. Mais alors il faut utiliser les fonctions holomorphes locales généralisées (1).

En prenant $E \equiv C$, la propriété précédente donne le dual de $\mathcal{J}_{\rho,k}$.

Théorème 6. — *Si $\mathcal{J}_{\rho,k}$ est de première espèce, l'ensemble des polynomes est partout dense dans $\mathcal{J}_{\rho,k}$. Si $\mathcal{J}_{\rho,k}$ est de seconde espèce aucun polynome différent de* 0 *n'appartient à $\mathcal{J}_{\rho,k}$.*

Théorème 7. — *Si $k_1 \in \mathcal{C}_\rho$ et $k_2 \in \mathcal{C}_\rho$ et si $k_1 < k_2$, l'injection canonique de $\mathcal{J}_{\rho,k_1}$ dans $\mathcal{J}_{\rho,k_2}$ est continue et sur toute partie bornée de $\mathcal{J}_{\rho,k_1}$ les structures uniformes induites par $\mathcal{J}_{\rho,k_1}$ et $\mathcal{J}_{\rho,k_2}$ sont identiques.*

On peut construire au moyen des espaces précédents d'autres espaces possédant des propriétés assez voisines, mais non métrisables : Soit $k \in C_\rho^-$,

considérons toutes les fonctions $h \in \mathcal{C}_\rho^+$ et vérifiant strictement $h < k$, nous désignerons par $\mathcal{J}_{\rho,k}$ la réunion des $\mathcal{I}_{\rho,h}$. Nous prendrons sur cet espace pour topologie la plus fine des topologies localement convexes rendant continues les injections canoniques $\mathcal{I}_{\rho,h} \to \mathcal{J}_{\rho,k}$. On peut représenter toute fonction de $\mathcal{J}_{\rho,k}$ par une série analogue à une série de polynomes de Faber qui converge dans $\mathcal{J}_{\rho,k}$. Ceci est encore vrai pour un espace $\mathcal{I}_{\rho,k}$ de première espèce lorsque la frontière du domaine D associé à k est analytique. J'ai donné quelques indications à ce sujet dans une Note précédente ([2]).

4. *Les espaces* $\mathcal{I}_{\rho,k}$ (E). — E étant un espace localement convexe séparé complet, $\mathcal{I}_{\rho,k}$ (E) est l'espace des fonctions entières $\vec{f}$ à valeurs dans E qui appartiennent scalairement à $\mathcal{I}_{\rho,k}$ [c'est-à-dire telles que pour tout $\overleftarrow{e}' \in E'$, la fonction $z \to \langle \vec{f}(z), \overleftarrow{e}' \rangle$ que nous représenterons par $\langle \vec{f}, \overleftarrow{e}' \rangle$ appartient à $\mathcal{I}_{\rho,k}$]. $\mathcal{I}_{\rho,k}$ (E) est identifiable à un sous-espace vectoriel de l'espace des applications linéaires de E′ dans $\mathcal{I}_{\rho,k}$. L'image par l'application $\overleftarrow{e}' \to \langle f, e' \rangle$ d'une partie équicontinue de E′, est bornée, nous pouvons donc munir $\mathcal{I}_{\rho,k}$ (E) de la topologie ε de la convergence uniforme sur les parties équicontinues de E′.

On obtient un *espace complet.*

THÉORÈME 8. — *Pour qu'une partie* B *de* $\mathcal{I}_{\rho,k}$ (E) *soit bornée, il faut et il suffit que quel que soit* $V \in \{0, 1, \ldots\}$, *l'ensemble décrit par* $\vec{f}(re^{i\varphi})\, e^{-r^\rho(k(\varphi)+1/V)}$ *lorsque* z *et* $\vec{f}$ *décrivent respectivement* C *et* B *soit borné dans* E $(z = re^{i\varphi})$.

De plus, comme pour les espaces précédents, si k_1 et k_2 appartiennent à $\mathcal{C}_\rho$ et vérifient $k_1 < k_2$, l'injection naturelle de $\mathcal{I}_{\rho,k_1}$ (E) dans $\mathcal{I}_{\rho,k_2}$ (E) est continue et sur toute partie bornée de $\mathcal{I}_{\rho,k_1}$ (E) les structures uniformes induites par $\mathcal{I}_{\rho,k_1}$ (E) et $\mathcal{I}_{\rho,k_2}$ (E) sont identiques.

THÉORÈME 9. — *Si* $\mathcal{L}(E'_c, \mathcal{I}_{\rho,k})$ *est l'espace vectoriel des applications linéaires continues de* E'_c (E′ *muni de la topologie de la convergente compacte sur* E), *dans* $\mathcal{I}_{\rho,k}$, *si* $\mathcal{L}((\mathcal{I}_{\rho,k})'_c, E)$ *est l'espace vectoriel des applications linéaires continues de* $(\mathcal{I}_{\rho,k})'_c$ *dans* E *et si l'une des conditions suivantes est réalisée :*

a. E *est semi-réflexif;*

b. E *est un Banach;*

alors, l'application $l_{\vec{f}} : \overleftarrow{e}' \to \langle \vec{f}, \overleftarrow{e}' \rangle$ *appartient à* $\mathcal{L}(E'_c, \mathcal{I}_{\rho,k})$ *et sa transposée* ${}^t l_{\vec{f}}$ *appartient à* $\mathcal{L}((\mathcal{I}_{\rho,k})'_c, E)$.

THÉORÈME 10. — *Si* l *est une application continue de* E'_τ *dans* $\mathcal{I}_{\rho,k}$ *muni d'une topologie plus fine que la topologie de la convergence finie sur* C (*la topologie que nous avons définie vérifie cette condition*), *alors on peut associer à* l *une fonction unique* $\vec{f} \in \mathcal{I}_{\rho,k}$ (E) *telle que* $l = l_{\vec{f}}$.

On a un théorème analogue pour la transposée de l ainsi que pour la forme bilinéaire associée à l.

Étant donné deux espaces localement convexes F et G, $F\hat{\otimes}_\pi G$ désigne le complété du produit tensoriel topologique des espaces F et G et $F\hat{\otimes}_\varepsilon G$ désigne le complété du produit tensoriel de F et G muni de la topologie de la convergence uniforme sur les produits de parties équicontinues de F′ et G′.

Théorème 11. — *On a l'isomorphisme* $\mathfrak{I}_{\rho,k}\hat{\otimes}_\pi E \approx \mathfrak{I}_{\rho,k}\hat{\otimes}_\varepsilon E$ *et dans le cas où* E *vérifie l'une des conditions du théorème* 9, *on a les isomorphismes*

$$\mathfrak{I}_{\rho,k}\hat{\otimes}_\pi E \approx \mathfrak{I}_{\rho,k}\otimes_\varepsilon E \approx \mathfrak{I}_{\rho,k}(E) \approx \mathcal{L}_\varepsilon(E'_c, \mathfrak{I}_{\rho,k})$$
$$\approx \mathcal{L}_\varepsilon((\mathfrak{I}_{\rho,k})'_c, E) \approx \mathcal{L}_\varepsilon(E'_\tau, \mathfrak{I}_{\rho,k}) \approx \mathcal{L}_\varepsilon((\mathfrak{I}_{\rho,k})'_\tau, E).$$

Le théorème 11 permet d'associer à toute forme linéaire continue φ sur $\mathfrak{I}_{\rho,k}$ une application linéaire continue de $\mathfrak{I}_{\rho,k}(E)$ dans E que nous désignerons encore par φ. Si $\vec{f} = \sum_{n=1}^{p} f_n \otimes \vec{e}_n$, on pose $\varphi(\vec{f}) = \sum_{n=1}^{p} \varphi(f_n)\vec{e}_n$, et l'on prolonge ensuite par continuité cette application à $\mathfrak{I}_{\rho,k}(E)$.

Si E et F vérifient chacun une des conditions du théorème 9, si u est une application linéaire continue de E dans F, on a pour $\vec{f} \in \mathfrak{I}_{\rho,k}(E)$:

$$u(\varphi(\vec{f})) = \varphi(u.\vec{f}).$$

Donnons maintenant quelques exemples d'espaces $\mathfrak{I}_{\rho,k}(E)$:

L'espace $\mathfrak{I}_{\rho,k}(\mathcal{H}_D)$ (D étant un domaine quelconque) est identifiable à l'espace des fonctions $(z_1, z_2) \to f(z_1, z_2)$ holomorphes dans $C \times D$ et telles qu'à tout compact K et à tout $\nu \geq 1$, on puisse associer un nombre M dépendant de K, ν, et $\vec{f}$ tel que

$$\forall z_1 \in C, \quad \forall z_2 \in K : \quad \left| f(z_1, z_2)\, e^{-r_1^{\rho}\left(k(\varphi_1) - \frac{1}{\nu}\right)} \right| \leq M \qquad \text{(on a posé } z_1 = r\, e^{i\varphi_1}\text{)}.$$

De même, l'espace $\mathfrak{I}_{\rho_1,k_1}(\mathfrak{I}_{\rho_2,k_2})$ est identifiable à l'espace des fonctions $(z_1, z_2) \to f(z_1, z_2)$ holomorphes sur $C \times C$ et telles qu'à tout couple (ν_1, ν_2) d'entiers au moins égaux à 1, on puisse associer un nombre M (dépendant de ν_1, ν_2, f) tel que

$$\forall z_1, \quad \forall z_2 : \quad \left| f(z_1, z_2)\, e^{-r_1^{\rho_1}\left(k_1(\varphi_1) + \frac{1}{\nu_1}\right) - r_2^{\rho_2}\left(k_2(\varphi_2) + \frac{1}{\nu_2}\right)} \right| \leq M$$
$$\text{(on a posé } z_1 = r_1\, e^{i\varphi_1},\ z_2 = r_2\, e^{i\varphi_2}\text{)}.$$

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) Pour la définition des fonctions holomorphes locales et la généralisation, *cf.* A. Grothendieck, *J. reine angew. Math.*, Bd. 192, 1955.

(2) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1208.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Le jacobien et les dilatations des représentations quasi conformes des domaines euclidiens à n dimensions*. Note (*) de M. **Petru Caraman**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Les points où la dilatation maximale est infinie, ou la dilatation minimale est nulle, ou le jacobien ne possède pas le signe uniforme composent un ensemble de mesure nulle.

Dans cette Note [1], nous établissons quelques résultats relativement aux dilatations maximales

$$\Lambda_f(t) = \overline{\lim_{h\to 0}} \frac{|f(t+h) - f(t)|}{|h|},$$

et minimales

$$\lambda_f(t) = \underline{\lim_{h\to 0}} \frac{|f(t+h) - f(t)|}{|h|},$$

au module de dilatation dans la direction s :

$$\left|\frac{\partial f(t)}{\partial s}\right| = \lim_{|\Delta t|_s \to 0} \frac{|f(t+\Delta t) - f(t)|}{|\Delta t|_s}$$

et au jacobien J de la représentation quasi conforme $T = f(t)$.

Dans un article antérieur [2], nous avons introduit *les représentations quasi conformes* $T = f(t)$ *à un seul ensemble de caractéristiques*

$$(C) \quad \alpha_{ij}(t) \qquad (i, j = 1, \ldots, n)$$

du domaine D *de l'espace euclidien à n dimensions* E_n, comme des représentations continues et univalentes dans D et qui, pour tout $t \in D$, transforment l'ellipsoïde infinitésimal

$$E_h[(C), t] : \quad \alpha_{ij}(t)\, x^i x^j = \sqrt[n]{p_1^2(t) \ldots p_{n-1}^2(t)}\, h^2,$$

[$\alpha_{ij}(t)$ continues dans D] en une sphère infinitésimale.

Nous rappelons que $a_i (a_1 \geqq a_2 \geqq \ldots \geqq a_n = h)$ sont les demi-axes de l'ellipsoïde $E_h[(C), t]$, $p_j = a_j/a_n (j = 1, \ldots, n-1)$, $\det|\alpha_{ij}| = 1$ et que la transformation par $T = f(t)$ d'un ellipsoïde infinitésimal en une sphère infinitésimale signifie la transformation d'un ellipsoïde E_h en une surface de Jordan $f(E_h)$ contenue entre deux sphères concentriques dont le rapport des rayons tend à l'unité pour $h \to 0$.

A l'aide de l'inégalité

$$\frac{\Lambda_f(t)}{\lambda_f(t)} \leqq p_1^2(t) < \infty,$$

nous établissons le

Théorème 1. — *Soit* $T = f(t)$ *une représentation quasi conforme dans* D. *Les ensembles* $E[t, \Lambda_f(t) = \infty]$ *et* $E[t, \lambda_f(t) = \infty]$ *coïncident; de même les ensembles* $E[t, \Lambda_f(t) = 0]$ *et* $E[t, \lambda_f(t) = 0]$.

THÉORÈME 2. — *Soit* $T = f(t)$ *une représentation quasi conforme dans* D. *Les ensembles* $E[t, \Lambda_f(t) = \infty]$, $E[t, \lambda_f(t) = 0]$, $E[T, \Lambda_{f^{-1}}(T) = \infty]$, *et* $E[T, \lambda_{f^{-1}}(T) = 0]$ *sont tous de mesure nulle.*

Du lemme 2 de notre article ([2]), nous déduisons le

THÉORÈME 3. — *Soit* $T = f(t)$ *une représentation quasi conforme dans* D. $\Lambda_f(t)$ *et* $\lambda_f(t)$ *sont à carré sommable à l'intérieur de* D, *c'est-à-dire que dans tout* D_1, $\bar{D}_1 \subset D$, *nous avons*

$$\int \cdots \int_{D_1} \Lambda_f^2(t)\, dx^1 \ldots dx^n < \infty, \qquad \int \cdots \int_{D_1} \lambda_f^2(t)\, dx^1 \ldots dx^n < \infty.$$

Du théorème 1 de notre article ([2]), nous déduisons le

THÉORÈME 4. — *Dans un point d'affinité d'une représentation* $T = f(t)$, *a lieu l'inégalité*

$$\frac{p_2 \ldots p_{n-1} |J|}{p_1^{n-1}} \leqq \left|\frac{\partial f}{\partial s}\right|^n \leqq p_1 \ldots p_{n-1} |J|,$$

avec égalité à gauche pour les dilatations dans la direction du plus grand axe de l'ellipsoïde infinitésimal et avec égalité à droite pour les dilatations dans la direction du plus petit axe.

En vertu du théorème précédent et du théorème 6 de notre article ([2]), nous obtenons l'inégalité

$$\lambda_1^n \leqq p_1 \ldots p_{n-1} |J|,$$

qui est vérifiée dans tous les points de différentiabilité d'une représentation continue et univalente. Cette inégalité nous permet d'établir le

THÉORÈME 5. — *Une représentation quasi conforme dans* D *a le jacobien* $J \neq 0$ *presque partout dans* D.

THÉORÈME 6. — *Le jacobien d'une représentation* $T = f(t)$, *quasi conforme dans* D, *ne s'annule dans ses points de différentiabilité qu'en même temps que l'ensemble des dérivées partielles du premier ordre de* $f(t)$.

THÉORÈME 7. — *Une représentation* $T = f(t)$, *quasi conforme dans* D, *vérifie dans tous les points de différentiabilité — c'est-à-dire presque partout dans* D *— les relations*

$$\Lambda_f = \overline{\lim_{h \to 0}} \frac{|f(t+h) - f(t)|}{|h|} = \sup_s \left|\frac{\partial f}{\partial s}\right| = \sqrt[n]{p_1 \ldots p_{n-1} |J|},$$

$$\lambda_f = \underline{\lim_{h \to 0}} \frac{|f(t+h) - f(t)|}{|h|} = \inf_s \left|\frac{\partial f}{\partial s}\right| = \sqrt[n]{\frac{p_2 \ldots p_{n-1} |J|}{p_1^{n-1}}}.$$

De ces relations nous obtenons aussi la relation $\Lambda_f / \lambda_f = p_1$, qui est vérifiée dans tout point d'affinité d'une représentation quasi conforme.

En utilisant l'index topologique (topological index), nous obtenons le

THÉORÈME 8. — *Le jacobien d'une représentation* $T = f(t)$, *quasi conforme dans* D, *conserve un signe constant dans l'ensemble des points de différentiabilité faible (au sens de Rado-Reichelderfer) de* $f(t)$, *c'est-à-dire presque partout dans* D.

A l'aide d'un théorème de Koudriavtzeff (3), nous obtenons la relation

$$\int \underset{E}{\cdots} \int |J| \, dx^1 \ldots dx^n \mp mf(E)$$

vérifiée par le jacobien d'une représentation quasi conforme sur un ensemble mesurable E. De cette relation, nous déduisons que les représentations quasi conformes sont mesurables et possèdent la propriété N au sens de Rado-Reichelderfer.

(*) Séance du 19 mars 1962.

(1) La démonstration des résultats de cette Note paraîtra dans *Studii şi Cercetări ştiinţifice. Mat. Iaşi*, 13, 1962.

(2) CARAMAN PETRU, *Rev. Math. Pure et Appl.*, 4, 1961, p. 311-356.

(3) KOUDRIAVTZEFF, *Mat. Sbornik*, 33, nº 75, 1953, p. 389-398.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'approximation des problèmes aux limites elliptiques.* Note (*) de M. **Jean Céa**, présentée par M. Henri Villat.

1. Nous nous plaçons dans le cadre du n° 1 de la Note I ([1]). On donne les espaces W et W_h avec

$$V \subset W \subset Q \qquad \text{et} \qquad V_h \subset W_h.$$

V et V_h fermés dans W et W_h. On désigne par N le sous-espace des $u \in V$ pour lesquels $v \to a(u, v)$ est continue pour la topologie de Q. On définit l'opérateur A de N dans Q par

$$a(u, v) = (Au, v)_Q, \qquad \forall v \in V.$$

On suppose donné un prolongement de A, encore appelé A, tel que pour tout $u \in W$, Au soit défini et soit dans Q, de sorte que $A \in \mathcal{L}(W, Q)$ On sait que le problème :

$$(1) \qquad \begin{cases} Au = f \\ u - w \in V, \end{cases} \qquad (f \text{ donné dans } Q,\ w \text{ donné dans } W),$$

a une solution unique u dans W. Si $l = u - w$, l est la solution du problème

$$(2) \qquad a(l, v) = (f - Aw, v)_Q \qquad \forall v \in V.$$

On définit, d'autre part, l'opérateur A_h de V_h dans V_h par

$$a_h(u, v) = (A_h u, v)_{ph},$$

on suppose donné un prolongement de A_h, encore appelé A_h, tel que pour tout $w \in W$, $A_h w$ soit défini et soit dans V_h.

On fait les hypothèses H_1, H_2 (*b*), H_3, H_4 (Note I) et :

$\tilde{H}_2$ (*a*) On donne $p_h \in \mathcal{L}(W_h, W) \cap \mathcal{L}(V_h, V)$ avec

$$\| p_h \|_{\mathcal{L}(W_h, W)} \le C_1, \qquad W_h \text{ muni de } (u, v)_{gh}.$$

H_5. Si $w \in W$, on suppose qu'il existe $w_h \in W_h$ avec :

(*a*) $p_h w_h \to w$ dans W faible quand $h \to 0$;

(*b*) Il existe $g_h \in V_h$ avec

$$\lim_{h=0} (A_h w_h, r_h \varphi)_{ph} - (g_h, r_h \varphi)_{ph} = (Aw, \varphi)_Q, \qquad \forall \varphi \in \mathcal{V}.$$

On sait que le problème

$$(3) \qquad a_h(l_h, v) = (f_h - A_h w_h + g_h, v)_{ph}, \qquad \forall v \in V_h$$

a une solution unique l_h dans V_h. Ce problème est équivalent au suivant :

$$(4) \qquad A_h l_h = f_h - A_h w_h + g_h, \qquad l_h \in V_h.$$

En posant $u_h = l_h + w_h$, on en déduit que le problème (5) a une solution unique u_h dans W_h :

$$(5) \qquad A_h u_h = f_h + g_h; \qquad u_h - w_h \in V_h.$$

Si u_h est la solution du problème (5) et u celle du problème (1), on a :

THÉORÈME 1. — *Quand* $h \to 0$, $p_h u_h$ *converge vers* u *dans* W *faible.*

Remarque. — Dans le problème (5), la condition $u_h - w_h \in V_h$ contient les « données de Dirichlet » alors que les g_h traduisent les « données de Neumann ».

2. APPLICATION I : *Problèmes aux limites elliptiques d'ordre* 2. — On considère maintenant le problème non homogène (*voir* dans la Note I le problème homogène) :

$$\begin{cases} Au = f, \\ \dfrac{\partial}{\partial \nu_A} u + l_0 u = g \text{ sur } \Gamma, \qquad g \in H^{-\frac{1}{2}}(\Gamma). \end{cases}$$

On prend $W = V = H^1(\Omega)$; $W_h = V_h$; on montre que H_5 est vérifiée si

$$\lim_{h=0} (g_h, r_h \varphi)_{ph} = \int_\Gamma g \cdot \overline{\gamma_0 \varphi}\, d\sigma.$$

Soit par exemple :

$$(g_h, r_h \varphi)_{ph} = \sum_{I\, h0} g_h(X) \cdot \overline{r_h \varphi}(X) \cdot \sigma(X),$$

où $g_h(X)$ est la valeur moyenne de $g(x)$ sur Γ_X.

La famille des problèmes aux différences finies est la suivante :

$$a_h(u_h, v) = (f_h, v)_{ph} + (g_h, v)_{ph}, \qquad \forall v \in V_h.$$

THÉORÈME 2. — *Si* $h \to 0$, $\hat{u}_h$ *converge vers* u *dans* $L^2(\Omega)$ *fort et les* $\widehat{\nabla_i u_h}$ *convergent vers* $D_i u$ *dans* $L^2(\Omega)$ *faible*, $i = 1, 2, \ldots, n$.

3. APPLICATION II : *Problèmes aux limites elliptiques d'ordre* $2m$. — On se limitera pour simplifier aux cas des problèmes homogènes.

Le problème donné : On prend $V = H^m(\Omega)$, $\mathcal{V} = C^m(\overline{\Omega})$, $Q = L^2(\Omega)$, Ω ouvert borné de R^n,

$$a(u, v) = \sum_{|p|, |q| \leq m} \int_\Omega a_{pq}(x)\, D^q u \cdot \overline{D^p v}\, dx, \qquad a_{pq} \in L^\infty(\Omega);$$

on a

$$a(u, v) = \int_\Omega Au \cdot \bar{v}\, dx + \sum_{i=0}^{m-1} \int_\Gamma S_i u \cdot \overline{\gamma_i v}\, d\sigma,$$

avec $Au = \sum (-1)^{|p|} D^p (a_{pq}(x)\, D^q u)$, les S_i étant des opérateurs différentiels d'ordre $2m - i - 1$.

Le problème $a(u, v) = (f, v)_\Omega$, $\forall v \in V$, est équivalent formellement au problème

$$\mathrm{A}u = f; \qquad \mathrm{S}_i u = 0 \quad (i = 0, 1, \ldots, m-1).$$

La famille de problèmes aux différences finies : On donne une famille de réseaux R_h de maille h; Ω_{h0} est encore l'ensemble des $\mathrm{X} \in \mathrm{R}_h$ qui sont origines de cubes rencontrant Ω; $\nabla^p u(\mathrm{X})$ est la dérivée d'ordre p (au sens des différences finies) de la fonction u au point X; $\overline{\Omega}_{h0}$ est l'ensemble des sommets de R_h tels que les $\nabla^p u(\mathrm{X})$, $|p| \leq m$, aient un sens $\forall \mathrm{X} \in \Omega_{h0}$ quand la suite u est définie sur $\overline{\Omega}_{h0}$; $\mathrm{C}\,\Omega_{h0} = \overline{\Omega}_{h0} - \Omega_{h0}$; $\overline{\Omega}_{hp}$ est le sous-ensemble des points X de $\overline{\Omega}_{h0}$ où l'on peut définir $\nabla^p u(\mathrm{X})$.

Espaces V_h : V_h est l'espace des fonctions définies sur $\overline{\Omega}_{h0}$. On pose

$$(u, v)_{gh} = \sum_{|p| \leq m} \sum_{\Omega_{hp}} \nabla^p u(\mathrm{X}) . \overline{\nabla^p v(\mathrm{X})}\, h^n;$$

$$(u, v)_{ph} = \sum_{\Omega_{h0}} u(\mathrm{X}) . v(\mathrm{X})\, h^n; \qquad (u, v)_{gh\mathrm{X}} = \sum_{p} \nabla^p u(\mathrm{X}) . \overline{\nabla^p v(\mathrm{X})}\, h^n;$$

$$a_h(u, v) = \sum_{|p|, |q| \leq m} \sum_{\Omega_{h0}} a_{hpq}(\mathrm{X}) . \nabla^q u(\mathrm{X}) . \overline{\nabla^p v(\mathrm{X})}\, h^n + \sum_{\mathrm{C}\,\Omega_{h0}} (u, v)_{gh\mathrm{X}};$$

$a_{hpq}(\mathrm{X})$ étant la valeur moyenne de $a_{pq}(x)$ sur $\Omega \cap \Omega_{\mathrm{X}}$.

Opérateurs p_h et r_h : p_h généralise l'opérateur utilisé dans le cas $m = 1$; r_h est encore un opérateur « restriction ».

Suite f_h : $f_h(\mathrm{X})$ est la valeur moyenne de f sur $\Omega \cap \Omega_{\mathrm{X}}$.

La famille des problèmes aux différences finies est la suivante :

$$a_h(u_h, v) = (f_h, v)_{ph}, \qquad \forall v \in \mathrm{V}_h.$$

Si X est un point intérieur, l'identification des coefficients de $v(\mathrm{X})$ conduit à l'équation

$$\mathrm{A}_h u_h(\mathrm{X}) = f_h(\mathrm{X}), \qquad \text{avec} \quad \mathrm{A}_h u_h(\mathrm{X}) = \sum (-1)^{|p|} \overline{\nabla}^p (a_{hpq} \nabla^q u_h)(\mathrm{X}).$$

On fait les hypothèses suivantes :

$$\mathrm{Re}\, a(u, u) \geq \alpha \| u \|_{\mathrm{V}}^2, \qquad \mathrm{Re}\, a_h(u, u) \geq \alpha \| u \|_{gh}^2 \quad (^2).$$

THÉORÈME 3. — *Si $h \to 0$, les $\widehat{\nabla^p u_h}$ convergent vers $\mathrm{D}^p u$ dans $\mathrm{L}^2(\Omega)$ fort si $|p| < m$ et dans $\mathrm{L}^2(\Omega)$ faible si $|p| = m$.*

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) J. CÉA, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1729.

(2) Pour cette hypothèse, dans le cas du problème de Dirichlet, *cf.* W. LITTMAN, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2270.

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Sur une classe d'équations différentielles indéfinies du deuxième ordre qui apparaît dans la théorie de l'élasticité, dans l'électronique et dans la technique.* Note (*) de M. **Ivan Bandić**, présentée par M. René Garnier.

1. Il s'agit de l'équation différentielle indéfinie du deuxième ordre aux fonctions inconnues $y = y(x)$ et $z = z(x)$:

$$f\Delta_2(y) + g\Delta_2(z) = h(x, \Delta_1(y), \Delta_1(z)) \qquad [f = f(x), g = g(x)], \tag{1}$$

où h est la fonction homogène par rapport à $\Delta_1(y)$ et $\Delta_1(z)$ de degré m.

On désigne, en outre, par le symbole $\Delta_n(u)$ la $n^{\text{ième}}$ dérivée relative de la fonction $u = u(x)$ que M. Petrović [1], introduit au moyen de la définition $\Delta_n(u) = (u^{(n)}/u)$ $(u^{(n)} = d^n u/dx^n)$.

De tous les rapports nombreux existant entre les dérivées relatives qui s'ensuivent de cette définition, on utilise

$$\Delta_1(uv) = \Delta_1(u) + \Delta_1(v), \qquad \Delta_1(u/v) = \Delta_1(u) - \Delta_1(v), \qquad \Delta_1(u^n) = n\Delta_1(u);$$
$$\Delta_2(u) = \Delta'_1(u) + \Delta_1^2(u), \qquad \Delta_1\left(\exp\int u\,dx\right) = \exp\int \Delta_1(u)\,dx = u,$$

où $u = u(x)$, $v = v(x)$.

(1.1) On démontre dans le présent travail que la solution $y(x)$, $z(x)$ de l'équation (1) peut être exprimée, dans certains cas, sous la forme

$$y = y(x, \lambda, c_1, c_2), \qquad z = z(x, \lambda, c_1, c_2), \tag{2}$$

où c_1 et c_2 sont des constantes et $\lambda = \lambda(x)$ une fonction arbitraire.

Les résultats obtenus sont ensuite appliqués à certaines équations différentielles indéfinies et ordinaires du deuxième ordre de la théorie de l'élasticité, de l'électronique et de la technique.

2. Lorsqu'on introduit en (1) les fonctions $\varphi = \varphi(x)$ et $\vartheta = \vartheta(x)$ par la voie de substitution $\Delta_1(y) = \varphi$, $\Delta_1(z) = \vartheta\varphi$ on obtient

$$y = c_1 \exp\int \varphi\,dx, \qquad z = c_2 \exp\int \vartheta\varphi\,dx, \tag{3}$$

on arrive à l'équation différentielle du premier ordre selon la fonction inconnue $\varphi(x)$:

$$(f + g\vartheta)\varphi' + (f + g\vartheta^2)\varphi^2 + g\vartheta'\varphi = \varphi^m h \qquad [h = h(x, 1, \vartheta)]. \tag{4}$$

La solution de l'équation (1) est donc donnée par les relations (3) qui ont la forme (2), si $\varphi(x)$ peut être exprimé comme fonction de $\vartheta(x)$ de l'équation différentielle (4).

(2.1) L'équation (4) est intégrable, par exemple si $m = 1$ ou bien si $m = 2$, car elle apparaît, dans ce cas-ci, sous la forme de l'équation de Bernoulli.

Des solutions particulières de l'équation (4) sont :

(5) $\varphi = \theta\left(\int \frac{f+gz^2}{f+gz}\theta\, dx\right)^{-1}, \qquad \theta = \exp\left(\int \frac{h-gz'}{f+gz}dx\right) \qquad (m=1),$

(6) $\varphi = \theta\left(\int \frac{f+gz^2-h}{f+gz}\theta\, dx\right)^{-1}, \qquad \theta = \exp\left(-\int \frac{gz'}{f+gz}dx\right) \qquad (m=2).$

(3.1) En cherchant la solution d'un problème de technique, M. R. Gran Olsson ([2]), arriva à l'équation différentielle

(7) $(v''-2av')f - vf'' = 0, \qquad [v=v(x),\ f=f(x),\ a=\text{Cte}].$

D. Mitrinovic ([3]), introduit deux méthodes pour la solution de l'équation (7) au moyen des quadratures.

L'équation (7) est ici traitée comme une équation indéfinie aux fonctions inconnues $v(x)$ et $f(x)$, qui peut être exprimée sous la forme (1) avec $m=1$:

(8) $\Delta_2(v) - \Delta_2(f) = 2a\,\Delta_1(v).$

En vertu de (3), la solution de (8) est $v = c_1 \exp\int\varphi\, dx$; $f = c_2\exp\int\varphi z\, dx$ et l'on trouve, en même temps, en vertu de (6) que φ et z sont liés par

$$\varphi = \theta\left(\int(1+z)\theta\, dx\right)^{-1}, \qquad \theta = \frac{1}{z-1}\exp 2a\int\frac{dx}{1-z}.$$

(3.2) L'équation différentielle indéfinie

(9) $r'' + [\Phi'/2\Phi]\,r' + [\Phi''/4\Phi]\,r = 0 \qquad [r=r(t),\ \Phi=\Phi(t)]$

apparaît dans un problème d'électronique ([4]).

Cette équation peut être exprimée sous la forme de l'équation (1) avec $m=2$.

(10) $4\Delta_2(r) + \Delta_2(\Phi) = -2\Delta_1(r)\,\Delta_1(\Phi).$

La solution de l'équation (10) est, d'après (3)

(11) $r = c_1\exp\int\varphi\, dt, \qquad \Phi = c_2\exp\int\varphi z\, dt, \qquad \varphi = \left\{(z+4)\int\frac{z^2+2z+4}{(z+4)^2}dt\right\}^{-1}.$

(3.3) Un problème de la théorie de l'élasticité ([5]), est réduit à la résolution de l'équation différentielle linéaire (1) avec $m=2$:

(12) $\Delta_2(y) - a\,\Delta_2(z) = (1-a)\,\Delta_1^2(z) \qquad (a=\text{Cte}).$

La solution de l'équation (12) est donnée par les relations (3), où en vertu de (6)

$$\varphi = \left\{(1-az)\int\frac{(1-z)^2}{(1-az)^2}dx\right\}^{-1}.$$

(3.4) La méthode appliquée en 2 peut, dans certains cas, être également utilisée pour la résolution d'équations indéfinies qui n'apparaissent pas sous la forme (1).

En cherchant la solution d'un problème de la théorie de l'élasticité, P. Neményi et C. Truesdell [6], arrivent à une équation de la forme

$$(13) \qquad \Delta_1(y)\,\Delta_2(z) - \Delta_2(y)\,\Delta_1(z) = \frac{1-n^2}{x}\Delta_2(z) \qquad (n = \text{Cte}),$$

où les dérivées relatives ont été prises selon la variable x.

Prenant en considération que

$$\Delta_2(u) = \Delta_1(u)\,\Delta_1(u') \qquad [u = u(x)],$$

l'équation (13) peut être exprimée sous la forme

$$\Delta_1(y)\,\Delta_1(z)\,\Delta_1\left(\frac{z'}{y'}\right) = \frac{1-n^2}{x}\Delta_1(z)\,\Delta_1(z')$$

ou bien, puisque $z \not\equiv$ Cte

$$\Delta_1(y)\,\Delta_1\left(\frac{z'}{y'}\right) = \frac{1-n^2}{x}\Delta_1(z').$$

En introduisant $\varphi = \varphi(x)$ et $\mathfrak{F} = \mathfrak{F}(x)$ par $\Delta_1(y) = \varphi$, $\Delta_1(z') = \mathfrak{F}\varphi$ la dernière équation apparaît sous la forme

$$\varphi' + \varphi^2 + \frac{1-n^2}{x}\varphi\mathfrak{F} = \varphi^2\mathfrak{F}, \qquad \text{d'où} \qquad \mathfrak{F} = \frac{x(\varphi + \Delta_1(\varphi))}{x\varphi + (n^2-1)}.$$

On trouve alors la solution de l'équation (13)

$$y = c_1 \exp\int \varphi\, dx, \qquad z = c_2\int\left(\exp\int \mathfrak{F}\varphi\, dx\right)dx.$$

(*) Séance du 6 novembre 1961.

[1] M. Petrović, *Posebna izdanja San*, knj CXI (*Monographies* de l'Académie Serbe des sciences, CXI, en langue serbe), 1936, Beograd.

[2] M. R. Gran-Olsson, Ingenieur-archiv, Berlin, 1934.

[3] D. Mitrinovic, *Kgl. norske vid. selskals forhand*, 28, n° 11, Oslo, 1956.

[4] V. I. Gaponov, *Elektronika*, 1, Moscou, 1960, p. 53.

[5] O. Jenssen, *J. Math. Phys.*, 34, n° 1, Baltimore, 1960.

[6] P. Neményi et C. Truesdell, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 29, n° 5, Boston, 1943.

(*Faculté de Pharmacie de Beograd, Deligraska, 35, Yougoslavie.*)

ÉQUATIONS FONCTIONNELLES. — *Intégration de certaines classes d'équations fonctionnelles.* Note (*) de M. **Pavel Drăgilă**, présentée par M. Henri Villat.

On montre que les méthodes d'intégration effective des équations aux dérivées partielles non linéaires peuvent être appliquées aussi à l'intégration des équations fonctionnelles.

1. Dans une Note précédente [1] nous avons donné des méthodes nouvelles d'intégration effective des équations aux dérivées partielles non linéaires, d'ordre supérieur, généralisant la méthode de Lagrange-Charpit.

Récemment nous avons observé que ces méthodes peuvent être adaptées aussi pour l'intégration de certaines classes d'équations fonctionnelles.

Ces dernières équations peuvent avoir des formes très variées. Mais, en vue de faciliter la compréhension de ce qui suit, nous nous occuperons actuellement seulement du cas des fonctions mesurables de deux variables indépendantes $F(x, y)$, pour lesquelles nous considérons les deux *différentiateurs*

$$(1) \qquad F(x+1, y) - F(x, y) = F_{10}, \qquad F(x, y+1) - F(x, y) = F_{01},$$

que nous écrirons en abrégé :

$$F_1 - F = F_{10}, \qquad F_2 - F = F_{01}.$$

Nous montrerons d'abord qu'il y a un parallélisme étroit entre les équations aux dérivées partielles intégrables par la méthode de Lagrange-Charpit et certaines classes d'équations fonctionnelles.

2. Soit

$$(2) \qquad f(x, y, z, z^*, z_{10}, z_{01}, z^*_{10}, z^*_{01}) = 0.$$

une équation fonctionnelle non linéaire, à deux variables indépendantes x, y, et à deux fonctions inconnues $z(x, y)$, $z^*(x, y)$. L'équation (2) peut admettre une intégrale complète

$$(3) \qquad \varphi(x, y, z, z^*, a, b) = 0.$$

et une solution singulière

$$w(x, y, z, z^*) = 0$$

qu'on obtient par l'élimination des deux constantes itératives a, b entre les relations

$$\varphi(x, y, z, z^*, a, b) = 0,$$
$$\varphi(x, y, z, z^*, a_1, b) - \varphi(x, y, z, z^*, a, b) = 0,$$
$$\varphi(x, y, z, z^*, a, b_1) - \varphi(x, y, z, z^*, a, b) = 0.$$

Si cette solution existe, elle peut être obtenue de l'équation (2). Appliquons pour cela à l'égalité (3) les opérateurs (1)

$$\varphi(x+1, y, z_1, z_1^*, a, b) - \varphi(x, y, z, z^*, a, b) = 0,$$
$$\varphi(x, y+1, z_2, z_2^*, a, b) - \varphi(x, y, z, z^*, a, b) = 0,$$

et puis tirons

$$z_{10} = \theta(x, y, z, z^*, z_{10}^*, z_{01}^*, a, b), \qquad z_{01} = \tau(x, y, z, z^*, z_{10}^*, z_{01}^*, a, b).$$

Portant ces expressions dans l'équation (2) nous trouvons l'égalité (3), ou éventuellement une identité. Dans le premier cas on peut appliquer les différentiateurs (1) aux deux constantes itératives a, b, dans l'égalité (3), moyennant les expressions connues de z_{10} et z_{01}. Le système correspondant

$$(4) \quad \begin{cases} f[x, y, z, z^*, (z_{10})_1, (z_{01})_1, z_{10}^*, z_{01}^*] - f[x, y, z, z^*, z_{10}, z_{01}, z_{10}^*, z_{01}^*] = 0, \\ f[x, y, z, z^*, (z_{10})_2, (z_{01})_2, z_{10}^*, z_{01}^*] - f[x, y, z, z^*, z_{10}, z_{01}, z_{10}^*, z_{01}^*] = 0, \end{cases}$$

est compatible dans le cas où la solution singulière existe.

Exemple. — Soit l'équation fonctionnelle

$$(5) \qquad (z_{10} + z_{10}^*)(z_{01} + z_{01}^*) - x(z_{10} + z_{10}^*) - y(z_{01} + z_{01}^*) + z + z^* = 0.$$

qui admet l'intégrale complète

$$(6) \qquad z + z^* - ax - by + ab = 0.$$

Appliquant les opérateurs (1) à l'égalité(5), a et b étant considérées comme des constantes,

$$z_{10} + z_{10}^* - a = 0, \qquad z_{01} + z_{01}^* - b = 0,$$

nous trouvons, par l'élimination de a et b, l'égalité (5).

Appliquant ensuite les mêmes opérateurs, à l'égalité (6), dans le cas où a et b sont considérées comme variables, on a

$$-a_1 x + a_1 b + ax - ab = 0, \qquad -b_1 y + ab_1 + by - ab = 0,$$
$$-a_2 x + a_2 b + ax - ab = 0, \qquad -b_2 y + ab_2 + by - ab = 0.$$

d'où en résulte

$$a = y, \qquad b = x.$$

Substituant ces expressions dans l'égalité (6) nous trouvons la solution singulière

$$z + z^* - xy = 0.$$

Si nous écrivons les relations (4) pour l'égalité (5), il vient

$$[(z_{10})_1 - z_{10}](z_{01} + z_{01}^* - x) + [(z_{01})_1 - z_{01}](z_{10} + z_{10}^* - y) = 0,$$
$$[(z_{10})_2 - z_{10}](z_{01} + z_{01}^* - x) + [(z_{01})_2 - z_{01}](z_{10} + z_{10}^* - y) = 0,$$

d'où il ressort

$$z_{10} = y - z_{10}^*, \qquad z_{01} = x - z_{01}^*.$$

Portant finalement les expressions de z_{10}, z_{01} dans l'égalité (5), nous obtenons de nouveau la solution singulière.

3. Il est aisé de voir que la méthode d'intégration de l'équation aux dérivées partielles non linéaire

$$f(x, y, z, p, q, r, s, t) = 0,$$

que nous avons exposée dans la Note (1), est applicable aussi aux équations fonctionnelles non linéaires correspondantes, que nous écrivons sous la forme

$$f(x, y, z, z_{10}, z_{01}, z_{20}, z_{11}, z_{02}) = 0.$$

Dans ce cas, au lieu des dérivées partielles, il faut appliquer partout les différentiateurs partiels correspondants.

(*) Séance du 9 avril 1962.
(1) P. Drăgilă, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2623.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Invariants différentiels de connexion d'un espace non riemannien.* Note (*) de M. **Jacques Romain**, transmise par M. Frans van den Dungen.

On donne une expression (redondante) des 64 invariants mixtes du premier ordre d'une variété différentiable à quatre dimensions caractérisée par un tenseur fondamental asymétrique et une connexion affine asymétrique indépendante.

1. Introduction. — On connaît ([1]) le nombre des invariants différentiels indépendants des divers ordres qui peuvent être construits à partir d'un tenseur asymétrique g_{ik} et d'une connexion affine asymétrique indépendante Γ^h_{ik} pour un nombre quelconque de dimensions. Dans le cas de quatre dimensions, nous avons obtenu [([2]), ([3])] plusieurs expressions explicites d'un système d'invariants différentiels indépendants du premier ordre en le seul tenseur g_{ik}, invariants dont le nombre est 24. Nous réalisons ici le même travail (toujours à quatre dimensions) pour les invariants « mixtes » du premier ordre, fonctions à la fois des g_{ik}, de leurs dérivés partielles du premier ordre par rapport aux coordonnées x^i, et des Γ^h_{ik}; nous avons montré ([1]) que telles sont les variables dont peuvent dépendre les invariants du premier ordre.

Les invariants du premier ordre fonctions du seul tenseur g_{ik} et de ses dérivées constituent un groupe distinct précédemment étudié [([2]), ([3])]; nous n'avons donc à nous occuper ici que de ceux qui dépendent effectivement de la connexion; leur nombre est 64.

On sait que toute connexion affine asymétrique Γ^h_{ik} peut être décomposée en deux êtres mathématiques indépendants : sa partie antisymétrique $\Gamma^h_{\overset{ik}{\vee}}$, qui est un tenseur, et sa partie symétrique $\Gamma^h_{\underline{ik}}$, qui est encore une connexion affine. Il est donc tout naturel de décomposer le problème en cherchant séparément 24 invariants fonctions des seuls $\Gamma^h_{\overset{ik}{\vee}}$, et 40 invariants fonctions des $\Gamma^h_{\underline{ik}}$.

Nous adopterons les notations suivantes :

$$(1.1)\qquad \gamma_{ik} = \frac{1}{2}(g_{ik} + g_{ki}); \qquad \varphi_{ik} = \frac{1}{2}(g_{ik} - g_{ki});$$

$\varphi_{ik:h}$ dérivée covariante de φ_{ik} par rapport à la connexion symétrique

$$(1.2)\qquad \left\{ {}_{h}{}^{i}{}_{k} \right\} = \frac{1}{2}\gamma^{ij}(\gamma_{hj,k} + \gamma_{jk,h} - \gamma_{hk,j});$$

(1.3) $A_{..|h}$ dérivée covariante du tenseur $A_{..}$ par rapport à la connexion symétrique $\Gamma^j_{\underline{ik}}$;

$$(1.4)\qquad L^i_{hk} = \Gamma^i_{hk} - \left\{ {}_{h}{}^{i}{}_{k} \right\};$$

$$(1.5)\qquad \varphi^{ij}\varphi_{ik} = \delta^j_k = \gamma^{ij}\gamma_{ik}.$$

2. GROUPE DE 24 INVARIANTS FONCTIONS DU TENSEUR $\Gamma^{i}_{\underset{\vee}{hk}}$. — Les 24 composantes $\Gamma^{i}_{\underset{\vee}{hk}}$ ont exactement la même symétrie que les dérivées covariantes $\varphi_{ik:h}$. Par suite on peut appliquer à ces composantes le même traitement que celui que nous avons appliqué [(2), (3)] aux $\varphi_{ik:h}$ pour obtenir les invariants du premier ordre du tenseur fondamental, en posant

$$(2.1)\qquad A_{hijk} = \gamma_{pq}\Gamma^{p}_{\underset{\vee}{hi}}\Gamma^{q}_{\underset{\vee}{jk}}; \qquad B_{hijk} = \varphi_{pq}\Gamma^{p}_{\underset{\vee}{hi}}\Gamma^{q}_{\underset{\vee}{jk}}.$$

Nous renvoyons aux Notes précitées pour les formes développées de ces 24 invariants, qui sont calquées sur celles des 24 invariants du premier ordre du tenseur g_{ik}.

3. GROUPE DE 40 INVARIANTS FONCTIONS DE LA CONNEXION $\Gamma^{i}_{\underset{\vee}{hk}}$. — *a. Recherche de tenseurs indépendants.* — Considérons les deux tenseurs

$$(3.1)\qquad a_{ijk} \equiv \gamma_{ij|k} - \gamma_{ik|j};$$

$$(3.2)\qquad b_{ijk} \equiv \varphi_{jm}\gamma^{mn}\gamma_{ik|n} - \varphi_{km}\gamma^{mn}\gamma_{ij|n}.$$

Ces tenseurs satisfont aux identités

$$(3.3)\qquad \varepsilon^{hijk}a_{ijk} \equiv 0; \qquad \varepsilon^{hijk}b_{ijk} \equiv 0.$$

Chacun d'eux a donc seulement 20 composantes indépendantes au maximum.

Il est aisé de s'assurer que ce nombre de 20 composantes indépendantes est effectivement atteint, en remarquant que chacun de ces tenseurs peut se mettre sous la forme $C_{ijk} - C_{ikj}$ (avec des notations évidentes), et en écrivant la matrice des coefficients des combinaisons linéaires des C_{ijk} ainsi écrites. La seule question qui se pose est donc celle de l'indépendance des tenseurs a_{ijk}, b_{ijk} entre eux.

Dans l'expression de ces deux tenseurs, il est commode de considérer les $\gamma_{ij|k}$ comme variables indépendantes; ces variables sont complètement équivalentes à l'ensemble des L^{i}_{hk}, car il est possible d'exprimer les L^{i}_{hk} en fonction des $\gamma_{ij|k}$ selon la méthode applicable à un espace riemannien.

Les tenseurs a_{ijk}, b_{ijk} ne sont pas indépendants, car entre leurs composantes existent les quatre identités.

$$(3.4)\qquad \gamma^{ij}b_{ijk} + \frac{1}{2}\varphi_{kp}\gamma^{pn}\varphi^{lm}b_{nlm} \equiv \varphi_{mn}\gamma^{np}\gamma^{mi}a_{ikp} + \varphi_{km}\gamma^{mp}\gamma^{ni}a_{ipn}.$$

On verra plus loin qu'il n'existe aucune autre identité entre les a_{ijk}, b_{ijk}, c'est-à-dire que ces deux tenseurs fournissent ensemble 36 combinaisons linéaires indépendantes des $\gamma_{ij|k}$, dont les coefficients sont des fonctions entières des φ_{ij}, γ^{ij}. Pour trouver quatre autres combinaisons linéaires des $\gamma_{ij|k}$ indépendantes des précédentes, il faut admettre, dans les coefficients, des dérivées covariantes $\varphi_{ij:k}$. Une expression de quatre

telles combinaisons linéaires est fournie par les quatre invariants

$$
\begin{aligned}
\mathrm{I} &= \gamma^{ai}\varphi^{bj}\gamma^{ck}\varphi_{ab:c}\gamma_{ij|k};\\
\mathrm{J} &= \gamma^{ai}\varphi^{bj}\varphi^{ck}\varphi_{ab:c}\gamma_{ij|k};\\
\mathrm{K} &= \gamma^{ai}\gamma^{bj}\gamma^{ck}\varphi^{hm}\varphi^{np}\varphi^{rs}\varphi_{rm:a}\varphi_{sn:b}\varphi_{ph:c}\gamma_{ij|k};\\
\mathrm{L} &= \gamma^{ai}\gamma^{bj}\varphi^{ck}\varphi^{hm}\varphi^{np}\varphi^{rs}\varphi_{rm:a}\varphi_{sn:b}\varphi_{ph:c}\gamma_{ij|k}.
\end{aligned}
$$

Que ces quatre invariants forment, avec 36 composantes a_{ijk}, b_{ijk} judicieusement choisies, 40 combinaisons linéaires indépendantes des $\gamma_{ij|k}$ se vérifie de façon élémentaire en constatant que le déterminant des coefficients de ces 40 combinaisons linéaires n'est pas identiquement nul.

b. Expression des invariants. — Les expressions I, J, K, L sont évidemment quatre des invariants cherchés. Les 36 autres peuvent être exprimés en fonction des tenseurs a_{ijk}, b_{ijk}. Chacun de ces tenseurs a la même symétrie que $\varphi_{jk:i}$, et peut par suite être traité comme ce dernier tenseur. On peut donc écrire à partir de chacun d'eux 24 invariants calqués sur ceux que nous avons obtenus [(2), (3)] à partir des $\varphi_{jk:i}$. Mais ces invariants ne sont plus ici tous indépendants. Au sein de chacun des deux groupes de 24 invariants on n'en trouve en fait que 20 indépendants, à cause des identités (3.3); en outre, entre les deux groupes de 20 invariants indépendants restants existent encore quatre identités découlant de (3.4). Le nombre total d'invariants est ainsi réduit à 36.

Les expressions obtenues pour les 64 invariants de connexion du premier ordre sont donc redondantes. Nous n'avons pas réussi à préciser davantage ces expressions. Notons toutefois que la redondance ne porte que sur les 36 derniers invariants : les 24 invariants de $\underset{\vee}{\Gamma}{}^{h}_{ik}$ et les quatre invariants I, J, K, L sont indépendants entre eux et indépendants des 36 autres.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) J. ROMAIN, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2777; *Acad. Roy. Belg., Bull. Cl. Sc.*, 46, 1960, p. 929-945 et 957-962.

(2) J. ROMAIN, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1336.

(3) J. ROMAIN, *Publications de l'Université d'Élisabethville*, n° 1, 1961, p. 123-135.

AÉRODYNAMIQUE. — *Analogie entre transport de masse et transport de quantité de mouvement dans un écoulement avec aspiration pariétale.* Note (*) de M. **Georges Mordchelles-Régnier**, présentée par M. Francis Perrin.

La variation de concentration d'un mélange gazeux qui se produit au passage d'une paroi poreuse est liée au coefficient de frottement à la paroi. Une vérification expérimentale confirme la validité des expressions obtenues.

Considérons un tube poreux de diamètre d, parcouru par un mélange de deux gaz de masses moléculaires voisines. Soit N_0 le titre molaire moyen en gaz léger dans la section considérée du tube, $(1 - N_0)$ le titre en gaz lourd, avec $N_0 \ll 1$. Si nous créons une aspiration pariétale uniforme avec une vitesse d'aspiration V_a, le titre en gaz léger augmente après la traversée de la paroi. De ce fait, une couche limite de concentration apparaît à l'intérieur du tube, avec un titre à la paroi $N_p < N_0$.

Le titre côté basse pression de la paroi est $N' = (1 + \beta)\, N_p$, β étant très petit [loi de Knudsen, théorie de Présent et de de Béthune [1]]. Ce titre serait, en absence de couche limite, $N'_0 = (1 + \beta)\, N_0$. L'effet de couche limite peut être défini par un coefficient z, dit efficacité aérodynamique de diffusion :

$$z = \frac{N' - N_0}{N'_0 - N_0}. \tag{1}$$

L'écoulement dans la sous-couche contre la paroi étant quasi laminaire, la conservation de la densité de débit des molécules légères traversant la paroi peut s'écrire :

$$N' V_a = N_p V_a - D_{12} \left(\frac{dN}{dy}\right)_p, \tag{2}$$

avec D_{12}, coefficient de diffusion mutuelle, et $(dN/dy)_p$, gradient de concentration à la paroi.

Définissons une longueur δ, dite « épaisseur de diffusion », telle que

$$\delta = \frac{-(N_0 - N_p)}{\left(\frac{dN}{dy}\right)_p}. \tag{3}$$

C'est l'épaisseur d'une couche de mélange immobile, dans laquelle le flux de diffusion serait le même que dans la couche limite réelle, le titre variant linéairement entre N_0 et N_p.

Elle intervient dans le nombre de Sherwood Sh homologue du nombre de Nusselt en convection thermique, par

$$\mathrm{Sh} = \frac{d}{\delta}. \tag{4}$$

Les expressions (1), (2), (3) conduisent à la formule suivante :

$$z = \frac{1 - \frac{V_a \delta}{D_{12}}}{1 + \beta \frac{V_a \delta}{D_{12}}} \quad (\beta \text{ très petit}), \tag{5}$$

Nous voyons apparaître un nombre sans dimensions :

$$\mathcal{F}_d = \frac{V_a \delta}{D_{12}} \tag{6}$$

caractérisant le rapport du transport de masse par aspiration au transport par diffusion.

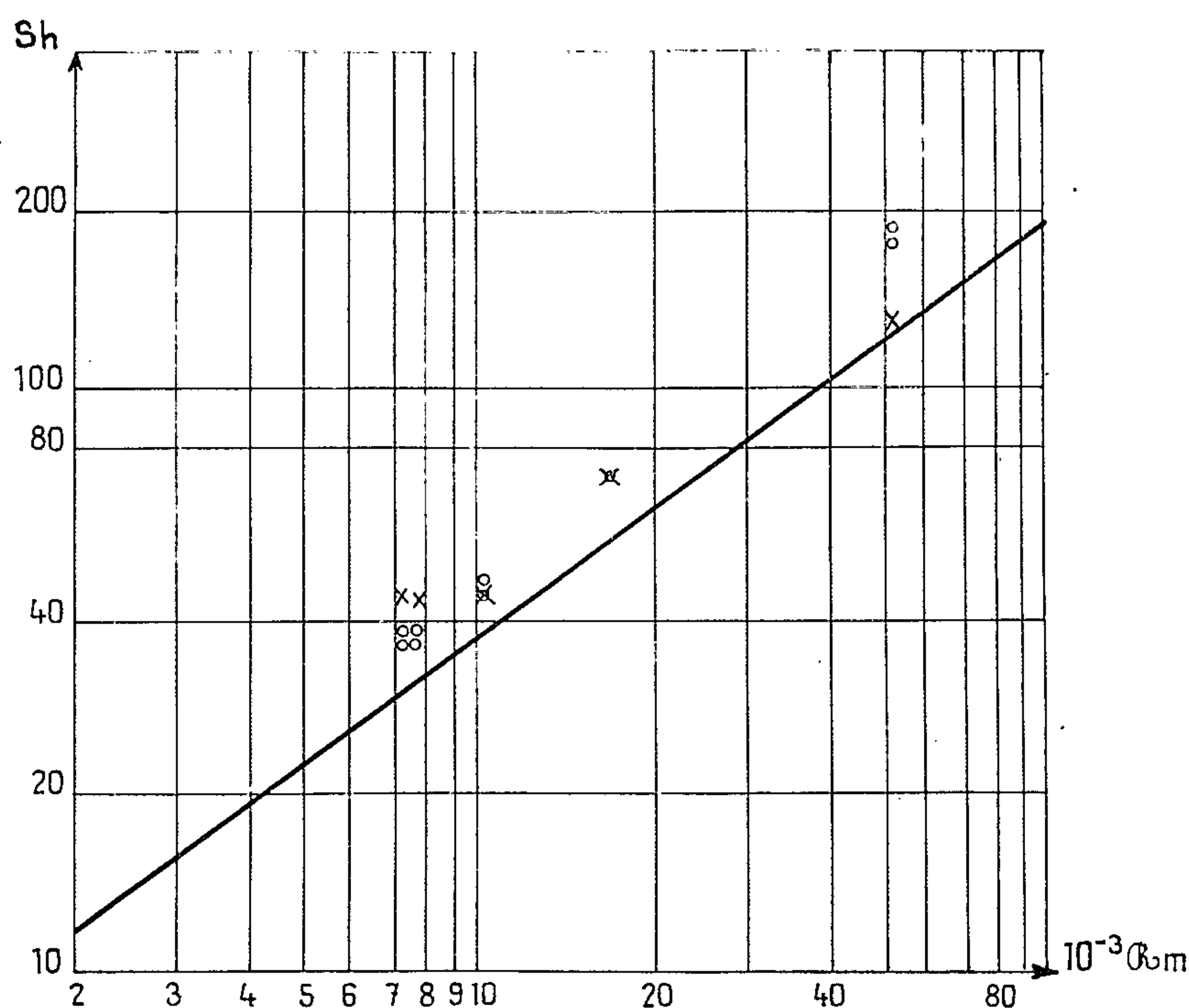


Fig. 1. — Nombre de Sherwood Sh
en fonction du nombre de Reynolds moyen $\mathcal{R}_m$.
O points expérimentaux;
+ points théoriques;
——— équation (9) sans aspiration.

Des groupements analogues, sans dimensions, jouent un rôle important dans le transport de quantité de mouvement, et de chaleur, avec aspiration pariétale. Ils sont :

$$\mathcal{F}_v = \frac{2 V_a}{U_0 C_f} \quad \text{(quantité de mouvement)}, \tag{7}$$

$$\mathcal{F}_q = V_a \rho \frac{C_p}{\alpha} \quad \text{(quantité de chaleur)}, \tag{8}$$

avec U_0, vitesse moyenne débitante; C_f, coefficient de frottement à la paroi; α, coefficient de convection thermique.

Dans les raisonnements qui précèdent, aucune hypothèse n'a été faite sur la forme du profil des concentrations ou des vitesses. Pour déterminer l'épaisseur de diffusion δ, de telles hypothèses sont nécessaires. Nous allons faire appel à l'analogie entre les trois phénomènes de transport (masse, chaleur, quantité de mouvement), en supposant que cette analogie subsiste en présence de l'aspiration, si $V_a \ll U_0$.

Soit $\mathcal{S} = \nu/D_{12}$ le nombre de Schmidt laminaire; $\mathcal{S}^+$ le nombre de Schmidt turbulent; U_l, la vitesse à la limite de la sous-couche laminaire; $\mathcal{R}$, le nombre de Reynolds. Dans un écoulement turbulent l'analogie de Prandtl modifiée conduit à

$$(9) \qquad \mathrm{Sh} = \frac{d}{\delta} = \frac{\dfrac{\mathcal{R}C_f}{2}\,\dfrac{\mathcal{S}}{\mathcal{S}^+}}{1 - \dfrac{U_l}{U_0}\left(1 - \dfrac{\mathcal{S}}{\mathcal{S}^+}\right)},$$

Dans le cas où $\mathcal{S} = \mathcal{S}^+$, cette expression devient

$$(10) \qquad \mathrm{Sh} = \frac{d}{\delta} = \mathcal{R}\frac{C_f}{2},$$

Dans ces formules, il faut introduire le coefficient de frottement avec aspiration C_{fa}. Peu de mesures existent actuellement. On peut citer Weissberg [2] :

$$(11) \qquad C_{fa} = C_{f0}\left(1 + \frac{116\,V_a}{U_0}\right) \qquad \text{(avec } C_{f0}\text{, sans aspiration)}$$

et Burnage [3] :

$$(12) \qquad C_{fa} = C_{f0}\left[1 + \left(\frac{k}{C_{f0}} + 8\frac{x}{d}\right)\frac{V_a}{U_0}\right],$$

où $k = f(\mathcal{R})$, et x, distance du bord d'attaque.

A titre d'exemple, donnons le résultat d'une expérience particulière sur l'argon de commerce, mélange de A^{36} ($N = 0{,}0034$) et de A^{40} (*fig.* 1). Le tube poreux a une longueur de 320 mm et un diamètre de 14 mm. $V_a = 1{,}65$ cm/s, V_a/U_0 varie entre $0{,}244.10^{-3}$ et $2{,}19.10^{-3}$.

La variation de concentration est mesurée au spectrographe de masse, d'où la valeur expérimentale de ε [formule (1)], et de δ [formule (5)]. Les points théoriques sont obtenus par (9) et (11) en supposant $\mathcal{S}^+ = 1$. Il y a accord qualitatif entre la théorie et l'expérience. Toutefois, de l'ensemble des mesures il semble résulter que l'influence de l'aspiration n'est pas donnée exactement par la loi de Weissberg [2].

(*) Séance du 26 février 1962.

(1) PRÉSENT et DE BÉTHUNE, *Phys. Rev.*, 75, 1949.

(2) WEISSBERG, *Velocity profiles and friction factors for turbulent pipe flows with uniform wall suction*, Report K-1264, 1956.

(3) BURNAGE, *Thèse de 3e cycle*, Université de Aix-Marseille, 1961.

(*Laboratoire d'Aérothermodynamique de la Société Bertin et Cie.*)

MAGNÉTISME. — *Mesure directe de l'énergie d'une paroi de Bloch à 180°.* Note (*) de MM. **Roland Aléonard** et **Pierre Brissonneau**, présentée par M. Louis Néel.

Dans un monocristal ferromagnétique convenablement taillé, on trouve initialement des parois de Bloch à 180°, planes et perpendiculaires aux faces du cristal. Le passage d'un courant électrique dans le cristal entraîne une déformation de la paroi que nous avons calculée dans un cas simple. L'étude expérimentale du phénomène nous conduit directement à l'énergie de paroi.

Nous mettons en œuvre ici une méthode directe de mesure de l'énergie d'une paroi de Bloch, proposée par L. Néel ([1]).

Principe. — Nous considérons une lame à faces parallèles monocristalline, taillée en forme de parallélépipède dans une substance ferromagnétique, toutes ses faces étant perpendiculaires aux axes de facile aimantation du cristal, soit par exemple une lame (010) dans un alliage fer-silicium. Les domaines élémentaires de Weiss forment alors un empilement de feuillets séparés par des parois de Bloch à 180° planes d'orientation (100).

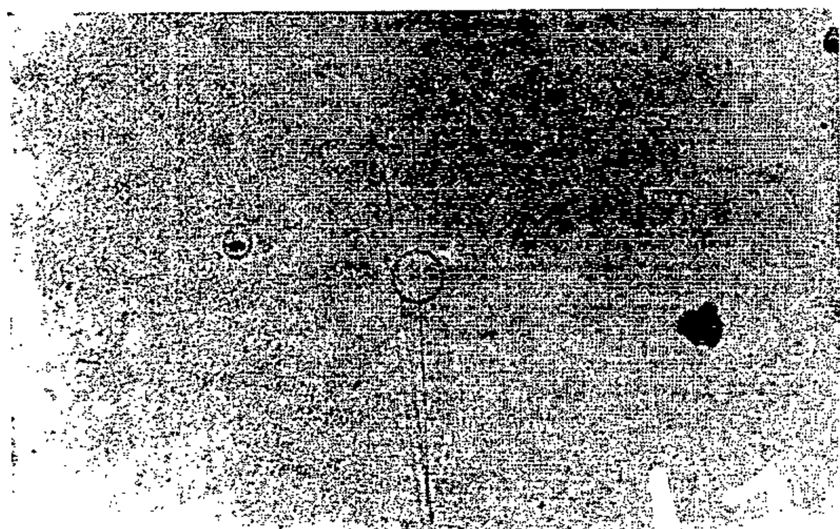
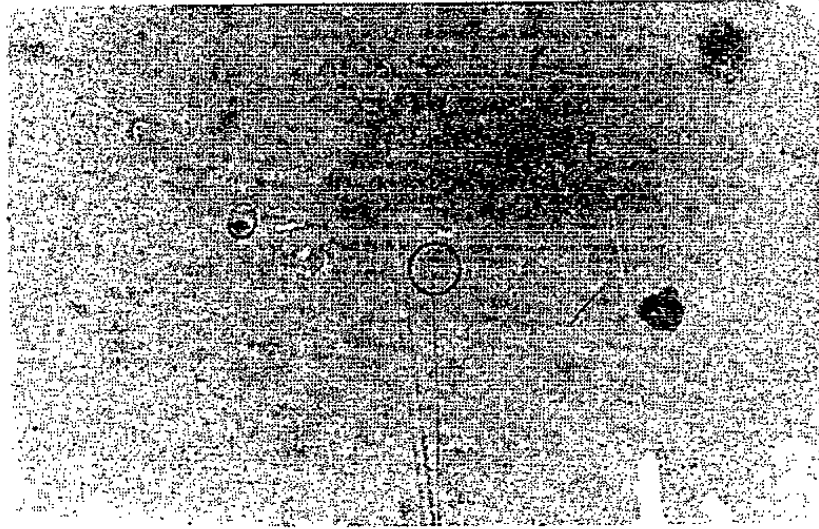
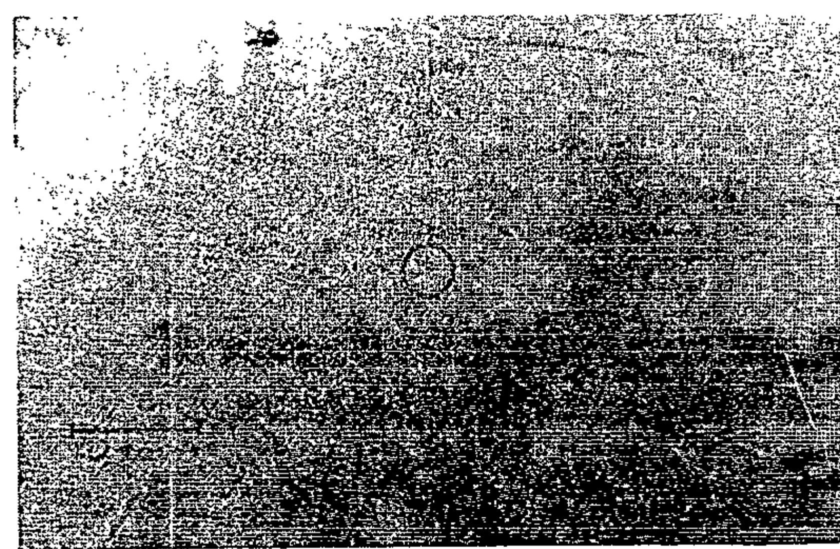
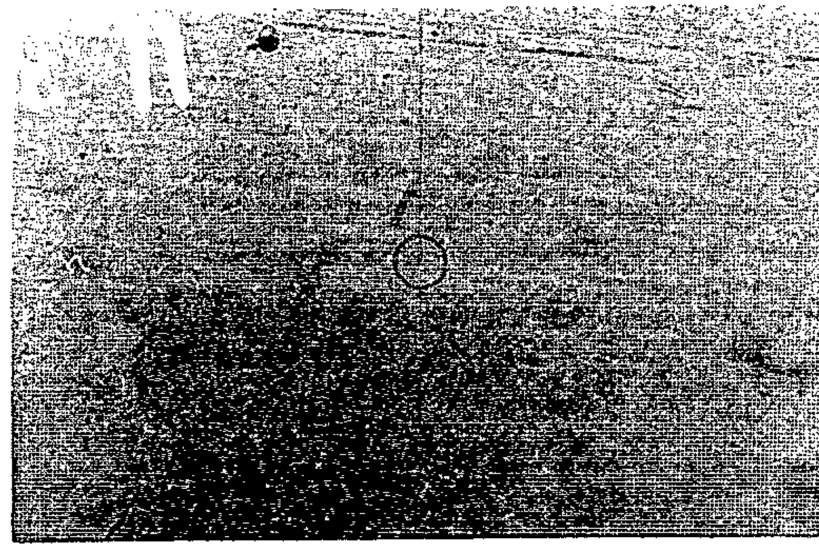
A l'aide d'un système de deux microscopes de même axe optique (*fig.* 1), on peut observer par la méthode de Bitter, les deux traces d'une même paroi de Bloch sur chacune des faces de la lame. Si l'on fait passer maintenant un courant électrique dans le cristal, avec une densité I uniforme, parallèlement à l'axe (100), le champ magnétique associé au courant déforme la paroi sans la déplacer. On suit cette déformation à l'aide des deux microscopes. A mesure que le courant augmente, les deux traces de la paroi se déplacent en sens contraire, de plus en plus vite, et disparaissent ensuite (planche ci-contre).

Calcul de la déformation de paroi. — Considérons un système d'axes de coordonnées rectangulaires $Oxyz$ tel que le plan Oxy soit le plan de symétrie de la lame et Oyz le plan de la paroi de Bloch en l'absence de courant, l'axe Oy étant l'axe optique des deux microscopes (*fig.* 1). Un courant électrique de densité uniforme I parallèle à Ox, induit dans la lame en chaque point d'ordonnée y, un champ magnétique parallèle à Oz d'expression

$$(1) \qquad H_z = 4\pi I y.$$

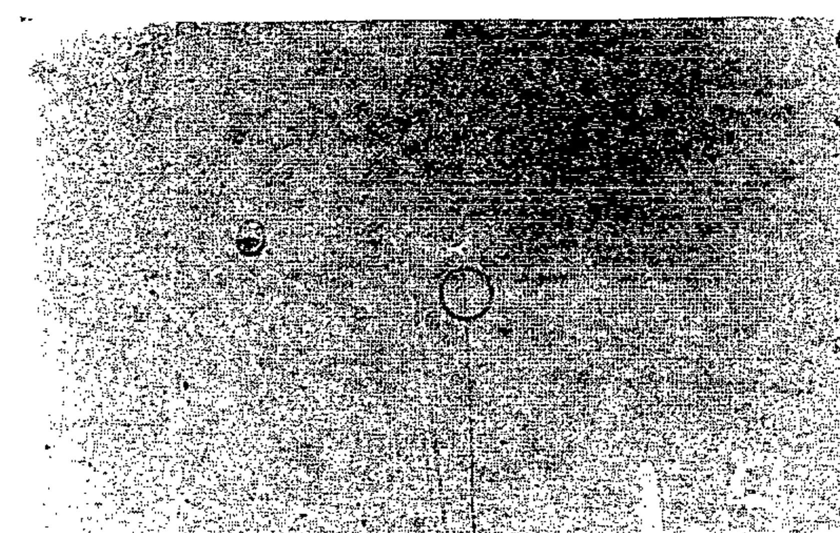
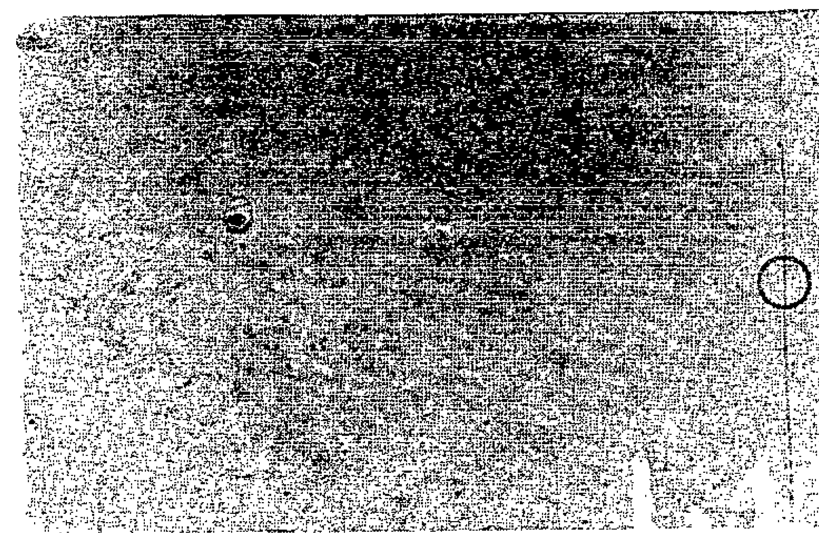
Nous découpons un petit élément de la paroi de Bloch qui fait l'angle φ avec le plan Oyz, de forme rectangulaire, de longueur unité suivant Oz, et largeur $ds = dy/\cos\varphi$. Nous écrivons que cet élément est en équilibre sous l'effet des seules forces de pression dues au champ H_z et à la tension superficielle de la paroi. Compte tenu du fait que l'énergie de paroi γ varie avec φ, L. Néel montre ([1]) que l'équation d'équilibre résulte d'une généralisation de l'équation de Laplace :

$$(2) \qquad 2 J_s H_z + \left(\gamma + \frac{d^2\gamma}{d\varphi^2}\right)\cos\varphi \frac{d\varphi}{dy} = 0.$$

I = 0

I = 4,33 A/cm²



I = 8,46 A/cm²

I = 11,7 A/cm²

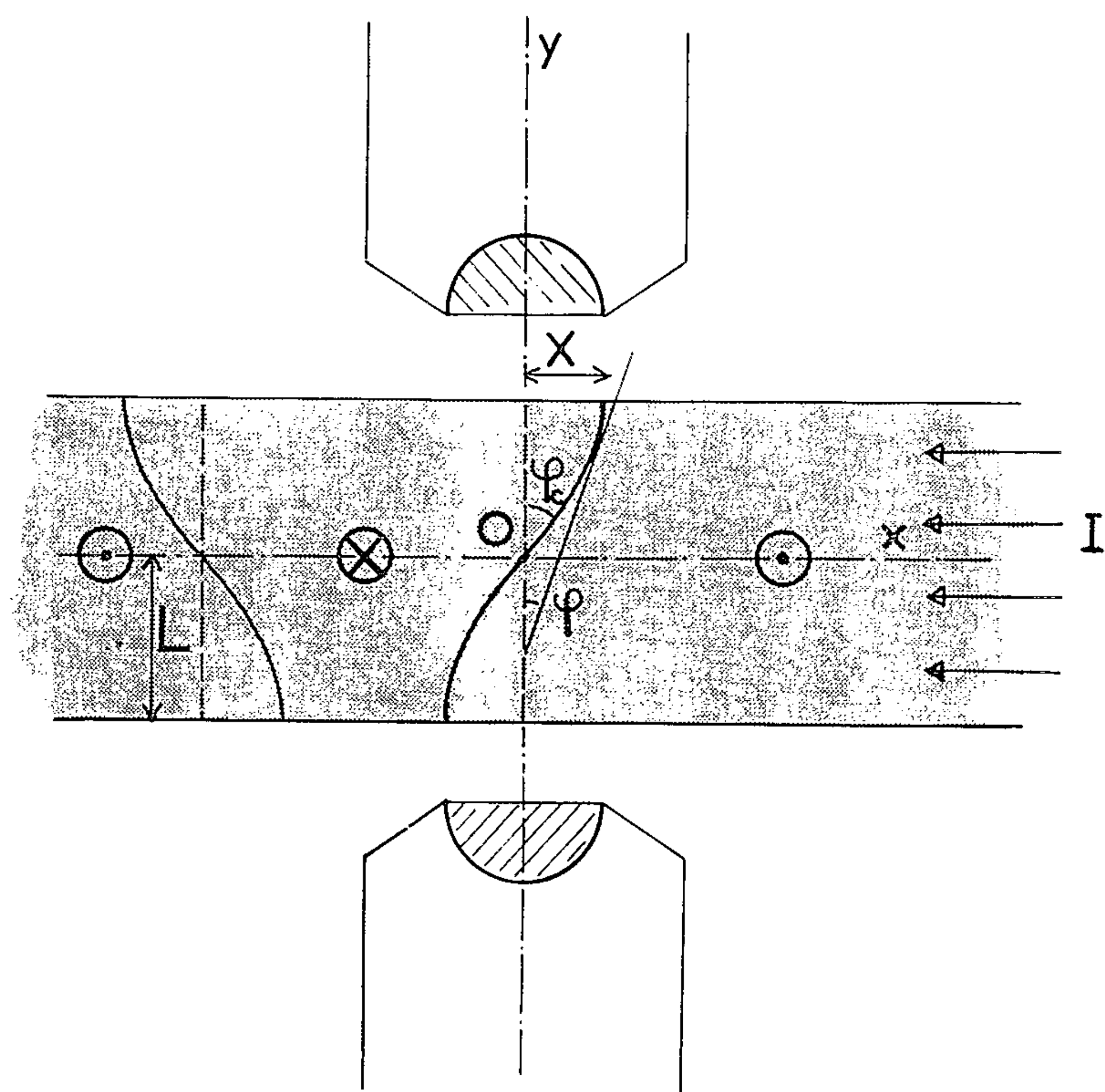

y
X
φ
O
φ
L
x
I

Fig. 1.

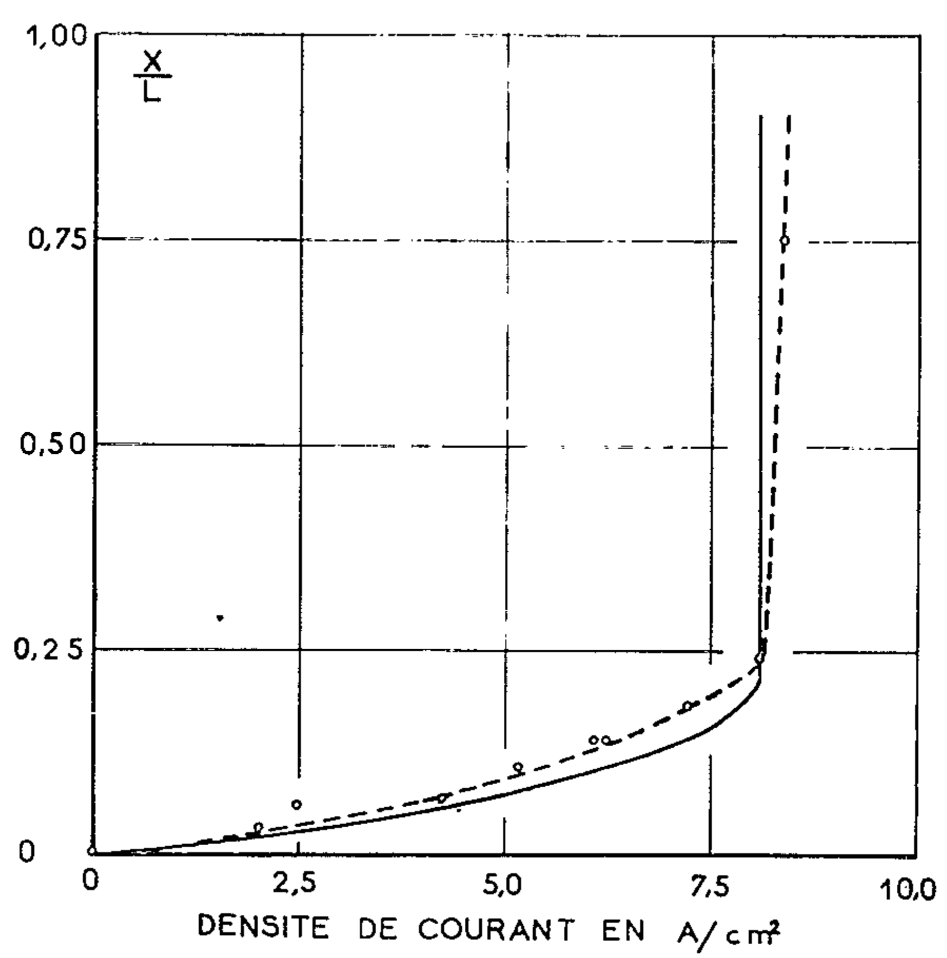

1,00
X/L
0,75
0,50
0,25
0
0
2,5
5,0
7,5
10,0
DENSITE DE COURANT EN A/cm²

Fig. 2.

où J_s désigne l'aimantation à saturation. L'énergie γ a été calculée par L. Néel en 1944 (²). Si nous appelons γ_0 la valeur de γ pour $\varphi = 0$, il vient

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 + \frac{1-\mu}{\sqrt{\mu}} \operatorname{Log} \frac{1+\sqrt{\mu}}{\sqrt{1-\mu}} \right), \tag{3}$$

avec

$$\mu = 1 - \sin^2\varphi + \sin^4\varphi.$$

La fonction γ varie très rapidement au voisinage de $\varphi = 0$ comme la quantité $\varphi^2 \operatorname{Log} \varphi$; cette variation justifie un développement en sinus de la forme

$$\begin{aligned} \frac{\gamma}{\gamma_0} = {} & 1 + 0{,}693 \sin^2\varphi - 0{,}0966 \sin^4\varphi - 0{,}152 \sin^6\varphi - 0{,}274 \sin^8\varphi + \ldots \\ & + \operatorname{Log}(\sin\varphi)\,[-\sin^2\varphi + 0{,}5 \sin^4\varphi + 0{,}625 \sin^6\varphi + 0{,}312 \sin^8\varphi + \ldots]. \end{aligned} \tag{4}$$

En utilisant ce développement, on intègre facilement l'équation différentielle (2). Soit L la demi-épaisseur de la lame. Avec la condition aux limites $\varphi = 0$ pour $y = \pm L$, il vient

$$\begin{aligned} \frac{4\pi J_s I (L^2 - y^2)}{\gamma_0} = {} & 1{,}386 \sin\varphi + 0{,}421 \sin^3\varphi - 0{,}497 \sin^5\varphi - 1{,}584 \sin^7\varphi + \ldots \\ & + [-2 \sin\varphi + 3{,}333 \sin^3\varphi + 2{,}150 \sin^5\varphi - 0{,}5 \sin^7\varphi + \ldots] \operatorname{Log}(\sin\varphi). \end{aligned} \tag{5}$$

Pour $y = 0$, la résolution graphique de l'équation (5) donne la valeur de φ au centre de la lame. Cette valeur φ_c reste toujours inférieure à une limite φ_m pour laquelle le second membre de l'équation (5) passe par un maximum. On a obtenu

$$\sin \varphi_m = 0{,}447.$$

L'angle φ_c augmente régulièrement avec I jusqu'à la valeur limite φ_m au-delà de laquelle il passe brusquement à la valeur $\pi/2$ qui représente aussi une position d'énergie maximale pour la paroi dans nos hypothèses de calcul. Nous appelons X le déplacement de la trace de la paroi de chaque côté de la lame. Sur la figure 2 on a porté la variation calculée de X/L avec I, calcul effectué par intégration graphique. Le paramètre γ_0 est ajusté pour obtenir un accord raisonnable avec l'expérience.

Résultats expérimentaux et discussion. — La figure 2 montre également le résultat d'une expérience effectuée sur un alliage contenant 3 % de silicium. Toutes les courbes obtenues pour des épaisseurs variant de 0,1 à 0,4 mm présentent approximativement la même allure. Au décrochement, que le calcul situe pour

$$\frac{4\pi J_s I L^2}{\gamma_0} = 1{,}098; \qquad \frac{X}{L} = 0{,}215,$$

correspond un point anguleux qu'on a trouvé systématiquement au voisinage de $X/L = 0{,}2$ et $IL^2 = 8{,}2 \cdot 10^{-4}$ A. Cette dernière valeur semble reproductible dans nos premières expériences à 3 ou 4 % près. Pour

$4\pi J_s = 2{,}025.10^4$ G, on déduit l'énergie de paroi $\gamma_0 = 1{,}52$ erg/cm^2, valeur remarquablement voisine de la valeur prévue [L. Néel (2) : 1,4 erg/cm^2].

Inversement, cette mesure de γ_0 peut servir à préciser la valeur de l'énergie d'échange E, car l'énergie d'anisotropie magnétocristalline K_1 est beaucoup mieux connue. Avec les notations de L. Néel (2) et pour $K_1 = 3{,}70.10^5$ ergs/cm^3, on obtient $E = 1{,}15.10^{10}$ ergs/cm^3. On disposait, jusqu'à présent, de deux méthodes indépendantes pour évaluer l'énergie E dans les substances massives. En appliquant d'une part, à l'alliage considéré, la relation de Weiss au voisinage du point de Curie, et d'après les mesures de L. Néel (3), on calcule $E = 8{,}2.10^9$ ergs/cm^3. D'autre part, les résultats expérimentaux de M. Fallot (4) relatifs à la variation thermique de l'aimantation à saturation au voisinage du zéro absolu (loi de Bloch) conduisent d'après C. Kittel (5) à la valeur $E = 1{,}28.10^{10}$ ergs/cm^3. L'accord entre notre détermination et cette dernière valeur semble tout à fait satisfaisant si l'on tient compte de l'imperfection des modèles utilisés. Des résultats plus détaillés seront publiés ultérieurement.

Certaines de nos expériences ont été effectuées sur des monocristaux de très grande pureté (impuretés totales 50.10^{-6}) (6).

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) L. NÉEL, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2891.

(2) L. NÉEL, *Cahiers de Physique*, 25, 1944, p. 1-20.

(3) L. NÉEL, *Ann. Phys.*, 17, 1932, p. 5-105.

(4) M. FALLOT, *Ann. Phys.*, 6, 1936, p. 305-387.

(5) C. KITTEL, *Rev. Mod. Phys.*, 21, 1949, p. 541-583.

(6) Ils nous ont été fournis par J. L. Walter des Laboratoires « General Electric » à Schenectady (U. S. A.).

(Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Grenoble.)

MAGNÉTISME. — *Interactions entre les parois magnétiques dans les couches minces superposées.* Note (*) de Mme **Irena Bozena Puchalska** et M. **Robert J. Spain**, transmise par M. Louis Néel.

Les interactions entre les parois magnétiques de deux couches minces superposées ont été observées à l'aide du microscope électronique, celui-ci étant modifié pour permettre l'application d'un champ magnétique qui peut commander le mouvement des parois.

Actuellement, de nombreux chercheurs étudient les interactions entre les parois magnétiques dans des couches minces superposées, avec l'espoir que de telles interactions s'avèreront être un phénomène contrôlable de façon pratique en vue de son utilisation dans des dispositifs à mémoire ou des dispositifs logiques.

Des considérations théoriques sur l'interaction entre deux parois magnétiques [1] indiquent qu'un tel projet est réalisable. Le but de cette Note est de présenter les résultats d'observation obtenus par microscopie électronique sur l'interaction entre les parois de deux films minces parallèles, séparés par une couche mince non magnétique. Les échantillons observés se composaient de deux films de composition voisine de 80 % Ni-20 % Fe, séparés par une couche d'or, tous préparés par évaporation sous vide.

L'emploi du microscope électronique pour observer les parois des domaines dans des couches minces ferromagnétiques a déjà fait l'objet de recherches précédentes [2]. Contrairement à la technique des poudres de Bitter, la microscopie électronique permet de distinguer avec la même netteté les parois dans les deux couches superposées.

L'interaction entre deux parois dans des couches superposées peut être imaginée schématiquement comme celle de deux lignes de dipôles dont les moments magnétiques seraient déterminés par la distribution de charges magnétiques positives et négatives caractérisant les parois. Un calcul simple de cette interaction pour le cas de deux parois de Néel peut être effectué en faisant l'approximation que la distribution des charges de chaque paroi est concentrée dans deux lignes de charges magnétiques opposées, séparées par l'épaisseur de la paroi l et de valeur $\pm$ Me, où M est l'aimantation spontanée et e l'épaisseur de la couche. Cette schématisation ainsi que celle correspondant au cas de deux parois de Bloch est représentée sur la figure 1. La séparation entre les couches est S et x est la distance horizontale entre les deux parois.

On suppose que les caractéristiques de chaque paroi ne sont pas modifiées par la présence de l'autre paroi. Selon ce modèle, on trouve pour deux parois de Néel l'énergie d'interaction

$$E_l = M^2 e^2 \ln \frac{(S^2 + x^2)^2}{[S^2 + (x+l)^2][S^2 + (x-l)^2]}$$

qui présente un minimum à $x = 0$ et deux maximums à $x = \pm (3\,S^2 + l^2)^{1/2}$. La fonction énergie change de signe si la direction de l'aimantation dans une des parois est renversée, ce qui transforme le minimum à $x = 0$ en maximum et les maximums à $x = (3\,S^2 + l^2)^{1/2}$ en minimums. En permutant e et l dans ces expressions, on obtient les valeurs correspondantes pour deux parois de Bloch. Ainsi, suivant la polarisation et la nature des parois en présence, il existerait une ou plusieurs positions relatives des parois correspondant à un minimum de l'énergie.

Au cours des observations faites jusqu'ici, on n'a pas pu vérifier l'existence de ces différents minimums. L'influence du champ externe d'une paroi sur l'autre peut fortement modifier les distributions de charge, et par conséquent, les expressions pour l'énergie d'interaction.

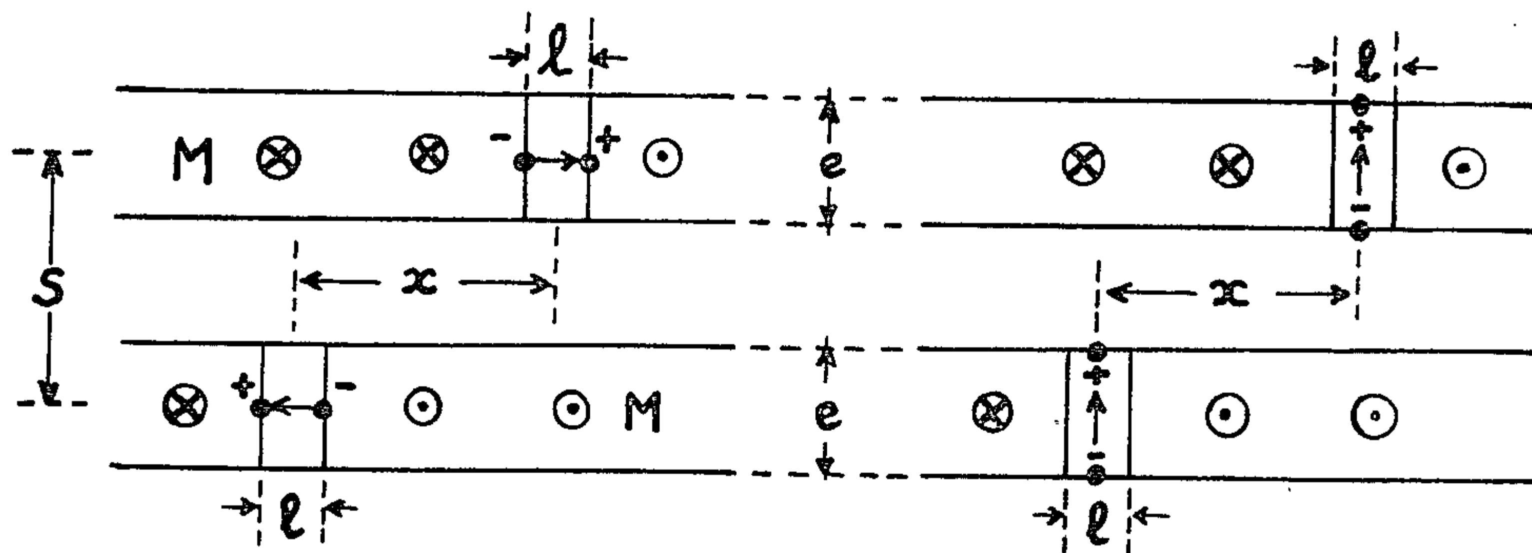


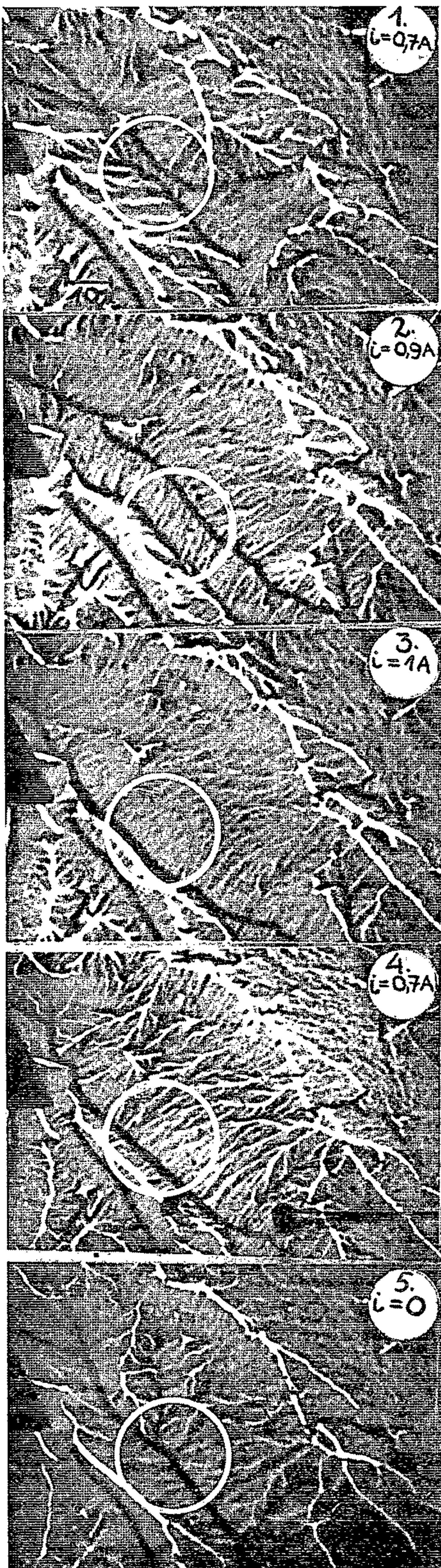
Fig. 1.

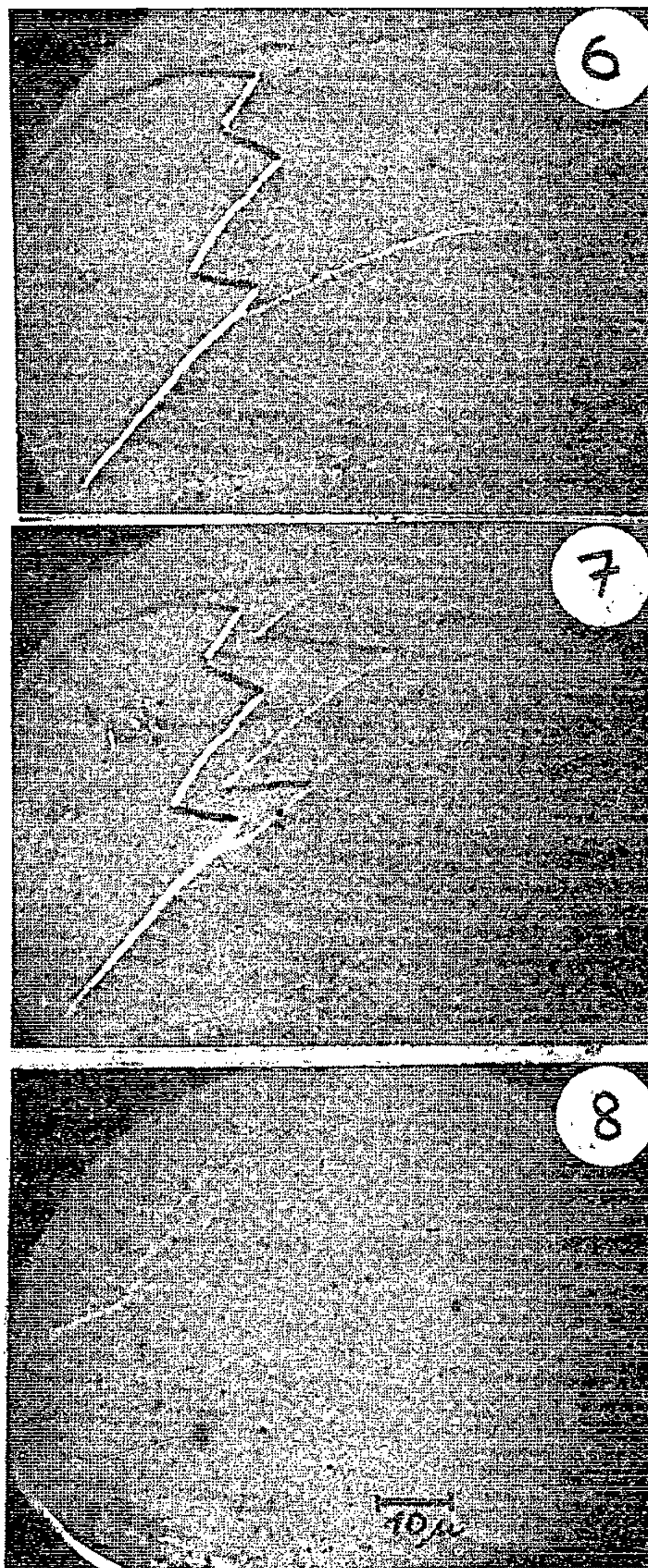
A partir de l'expression ci-dessus, on trouve que les forces d'interaction, dans le cas de deux films de permalloy de 200 Å d'épaisseur séparés par une couche non magnétique de 1 000 Å d'épaisseur, représentent des champs équivalents d'environ 3 Oe [calculés à l'aide des courbes de la référence (1)], ce qui est du même ordre de grandeur que le champ coercitif.

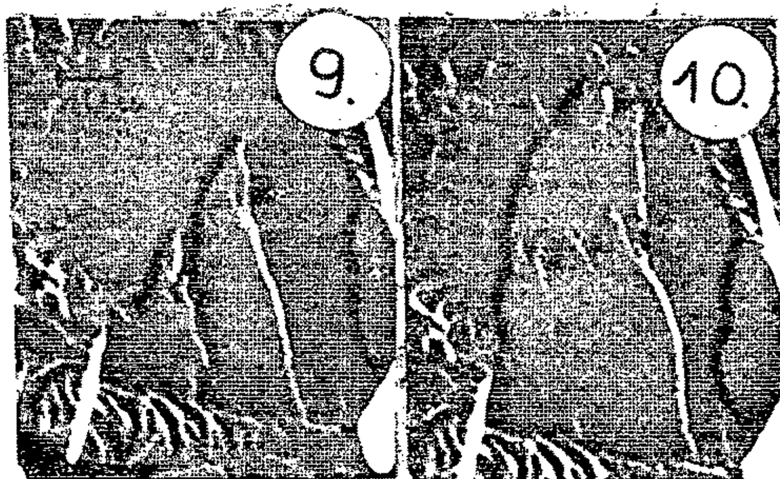
Les observations décrites dans cette Note concernent des échantillons dont les trois couches sont d'environ 100 Å d'épaisseur. Dans ce cas, le modèle utilisé n'est plus suffisamment exact, et l'on doit s'attendre à une force d'interaction relativement plus élevée.

Lorsqu'on observe des parois magnétiques par microscopie électronique sur un seul film, on remarque l'alternance des images claires et foncées des parois parallèles (3). Cela est dû au mécanisme de formation de ces images par l'aimantation du film. Ainsi, l'observation, sur un ensemble de deux films magnétiques superposés, de deux images adjacentes qui sont toutes les deux, soit claires, soit foncées, indique que ces parois appartiennent à des films différents.

Les photographies contenues dans cette Note montrent plusieurs exemples d'un tel phénomène. Sur les photographies 1 à 5, on peut voir deux parois noires d'abord séparées, qui se déplacent indépendamment sous l'action d'un champ magnétique croissant jusqu'à ce qu'elles se


1.
i=0,7A
2.
i=0,9A
3.
i=1A
4.
i=0,7A
5.
i=0


6
7
8
10 μ


9.
10.

superposent; après quoi, une diminution du champ appliqué produit un mouvement des parois, celles-ci tendant à se déplacer ensemble. On remarque que là où les parois sont superposées, le contraste de leur image est augmenté car la convergence ou la divergence des électrons est déterminée par l'action combinée des deux films.

Dans les figures 6, 7 et 8, sont présentées quelques photographies de domaines dans des couches superposées. Ces domaines sont agrandis ou diminués par l'action d'un champ magnétique. On remarque d'abord la superposition des parois sur les bords des domaines, superposition qui subsiste malgré leur mouvement. La similitude de forme des parois aux extrémités des domaines est également remarquable. Cette structure en forme de dents s'explique facilement car elle diminue l'énergie magnétostatique entre deux régions d'aimantation opposée dans la même couche.

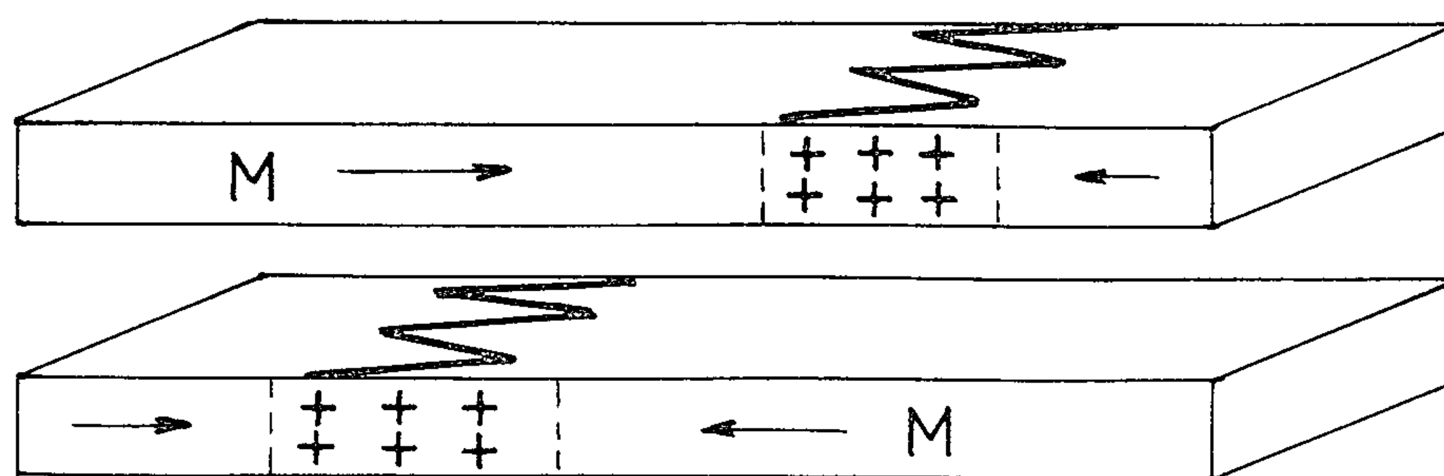


Fig. 2.

Par ailleurs, la distance entre ces structures dans les deux couches s'explique par la répulsion qui s'exerce entre les charges magnétiques de même signe développées dans les deux régions correspondantes (*fig.* 2).

Les photographies 9 et 10 représentent un autre cas d'un mouvement d'ensemble de deux parois superposées.

Ainsi, la microscopie électronique a permis d'observer et permettra d'étudier l'interaction entre des parois magnétiques dans des films minces superposés, phénomène prévu par la théorie.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) Final Report n° 590-AI, Laboratory for Electronics, Inc. Computer Products Division, Boston, Mass.

(2) I. B. PUCHALSKA et R. J. SPAIN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 72.

(3) H. W. FULLER et M. E. HALE, *J. Appl. Phys.*, 31, n° 2, 1960, p. 238-248.

(*Laboratoire de Rayons X*
et *Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Ondes électromagnétiques du type EH en coordonnées cartésiennes.* Note (*) de M. **Yves Garault**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les notations sont celles de notre Note précédente ([1]). En coordonnées cartésiennes, les ondes EH s'obtiennent en utilisant des solutions mixtes pour résoudre l'équation de propagation. Dans le sens des x, par exemple, les champs varient en fonction hyperbolique de la coordonnée tandis qu'en y la variation reste trigonométrique. Ces solutions correspondent à des ondes pouvant se propager dans des structures périodiques en z. Nous poserons donc $\psi = e^{\pm k_1 x} e^{\pm j k_2 y}$ l'équation de propagation nous donne la relation $k_1^2 - k_2^2 = \alpha^2 - k_0^2$; l'onde est lente ($v_\varphi < c$) si $k_1 > k_2$, elle est rapide ($v_\varphi > c$) si $k_1 < k_2$. Lorsque $v_\varphi = c$, on a $\alpha = k_0$, $k_1 = k_2 = k \neq k_0$ en général. L'équation de propagation admet alors comme solutions élémentaires :

$$\psi = \begin{cases} \operatorname{ch} kx \cos ky & (\mathrm{I}) \\ \operatorname{ch} kx \sin ky & (\mathrm{II}) \end{cases} \quad \text{et} \quad \psi = \begin{cases} \operatorname{sh} kx \cos ky & (\mathrm{III}) \\ \operatorname{sh} kx \sin ky & (\mathrm{IV}) \end{cases}$$

Pour $v_\varphi = c$ les ondes EH vérifient ([1]) $Z_0(\vec{u} \times \overrightarrow{\operatorname{grad}} H_z) = \overrightarrow{\operatorname{grad}} E_z$. Nous sommes conduit aux combinaisons suivantes pour E_z et H_z :

$$\text{Si } \frac{E_z}{E_0} = \begin{cases} +\ \mathrm{I} \\ +\ \mathrm{II} \\ +\ \mathrm{III}, \\ +\ \mathrm{IV} \end{cases} \quad \text{on a} \quad \frac{H_z}{H_0} = \begin{cases} -\ \mathrm{IV} \\ +\ \mathrm{III} \\ -\ \mathrm{II} \\ +\ \mathrm{I} \end{cases}$$

La première combinaison correspond aux ondes EH accélératrices tandis que les deuxième et troisième nous donnent les ondes EH déflectrices (grad $E_z \neq 0$ au voisinage de l'axe). Les méthodes de calcul étant les mêmes pour toutes les combinaisons nous n'étudierons ici que la solution conduisant aux ondes accélératrices ($E_z \neq 0$ sur l'axe)

$$E_z = E_0 \operatorname{ch} kx \cos ky, \qquad Z_0 H_z = -E_0 \operatorname{sh} kx \sin ky.$$

Ces expressions sont la limite commune des composantes longitudinales de différentes ondes EH lentes ou rapides définies par

$$E_z = E_0 \operatorname{ch} k_1 x \cos k_2 y, \qquad H_z = -H_0 \operatorname{sh} k_1 x \sin k_2 y.$$

Le rapport des amplitudes E_0 et H_0 doit toujours tendre vers Z_0 lorsque la vitesse de phase tend vers celle de la lumière; pour cela on peut prendre des amplitudes qui vérifient l'une des relations suivantes :

(1) $$E_0 = Z_0 H_0,$$

(2) $$k_0 E_0 = \alpha Z_0 H_0,$$

(3) $$\alpha E_0 = k_0 Z_0 H_0,$$

(4) $$k_2 E_0 = k_1 Z_0 H_0,$$

(5) $$k_1 E_0 = k_2 Z_0 H_0,$$

ou des combinaisons plus compliquées comme

(6) $$k_0 k_2 E_0 = \alpha k_1 Z_0 H_0,$$

(7) $$k_0 k_1 E_0 = \alpha k_2 Z_0 H_0,$$

(8) $$\alpha k_2 E_0 = k_0 k_1 Z_0 H_0,$$

(9) $$\alpha k_1 E_0 = k_0 k_2 Z_0 H_0.$$

Toutes ces ondes peuvent se propager dans une structure limitée par des plans métalliques, parallèles au plan $x0z$, placés en $y = \pm b$, dans ce cas $k_2 = k = \pi/2\,b$. Les composantes transversales sont données par

$$(\alpha^2 - k_0^2)\,E_x = j\,(\alpha k_1 E_0 - k_0 k Z_0 H_0)\,\mathrm{sh}\,k_1 x \cos ky,$$
$$(\alpha^2 - k_0^2)\,E_y = j\,(k_0 k_1 Z_0 H_0 - \alpha k E_0)\,\mathrm{ch}\,k_1 x \sin ky,$$
$$(\alpha^2 - k_0^2)\,Z_0 H_x = j\,(k_0 k E_0 - \alpha k_1 Z_0 H_0)\,\mathrm{ch}\,k_1 x \sin ky,$$
$$(\alpha^2 - k_0^2)\,Z_0 H_y = j\,(k_0 k_1 E_0 - \alpha k Z_0 H_0)\,\mathrm{sh}\,k_1 x \cos ky.$$

Considérons par exemple le cas ou $E_0 = Z_0 H_0$; les coefficients des composantes transversales de l'onde EH s'écrivent alors

$$E_x \simeq j\left(\frac{\alpha}{k_1 + k} + \frac{k}{\alpha + k_0}\right) E_0, \qquad E_y \simeq j\left(\frac{\alpha}{k_1 + k} - \frac{k_1}{\alpha + k_0}\right) E_0;$$
$$Z_0 H_x \simeq -j\left(\frac{\alpha}{k_1 + k} + \frac{k}{\alpha + k_0}\right) E_0, \qquad Z_0 H_y \simeq j\left(\frac{\alpha}{k_1 + k} - \frac{k_1}{\alpha + k_0}\right) E_0.$$

Pour $v_\varphi = c$, $\alpha = k_0$, $k_1 = k$ les expressions se réduisent à

$$E_x \simeq j\left(\frac{k_0}{k} + \frac{k}{k_0}\right)\frac{E_0}{2}, \qquad E_y \simeq j\left(\frac{k_0}{k} - \frac{k}{k_0}\right)\frac{E_0}{2};$$
$$Z_0 H_x \simeq -j\left(\frac{k_0}{k} + \frac{k}{k_0}\right)\frac{E_0}{2}, \qquad Z_0 H_y \simeq j\left(\frac{k_0}{k} - \frac{k}{k_0}\right)\frac{E_0}{2}.$$

Le flux de puissance dans le sens de propagation est donné par

$$P = \frac{E_0^2}{4 Z_0}\left(\frac{k_0^2}{k^2} - \frac{k^2}{k_0^2}\right)\iint_S (\mathrm{ch}^2 kx + \cos^2 ky)\,dx\,dy,$$

l'intégrale étant positive le flux sera positif si $k < k_0$ soit $\lambda_0 < 2\,b$. Lorsque $k = k_0$ le champ électromagnétique est contenu dans des plans parallèles au plan $x0z$; le flux de puissance s'annule. Si la structure n'est pas uniforme dans le sens des y les harmoniques d'espace permettront quand même la propagation de l'onde totale.

Si la relation (2) est vérifiée entre E_0 et H_0 l'onde a des composantes qui sont proportionnelles à

$$E_x \simeq j\left(\frac{k}{\alpha} + \frac{\alpha}{k_1 + k}\right) E_0, \qquad E_y \simeq -j\left(\frac{k_1}{\alpha} - \frac{\alpha}{k_1 + k}\right) E_0, \qquad E_z \simeq E_0;$$
$$Z_0 H_x \simeq -j\,\frac{k_0}{k_1 + k}\,E_0, \qquad Z_0 H_y \simeq j\,\frac{k_0}{k_1 + k}\,E_0, \qquad Z_0 H_z \simeq -\frac{k_0}{\alpha}\,E_0.$$

Dans le cas où c'est la relation (3) qui est vérifiée nous obtenons

$$E_x \simeq j\frac{\alpha}{k_1+k}E_0, \qquad E_y \simeq j\frac{\alpha}{k_1+k}E_0, \qquad E_z \simeq E_0;$$

$$Z_0 H_x \simeq -j\left(\frac{k_1}{k_0}+\frac{k_0}{k_1+k}\right), \qquad Z_0 H_y \simeq -j\left(\frac{k}{k_0}-\frac{k_0}{k_1+k}\right)E_0, \qquad Z_0 H_z \simeq -\frac{\alpha}{k_0}E_0.$$

En superposant ces deux dernières ondes on obtient une onde qui lorsque $v_\varphi = c$ s'identifie à l'onde obtenue à partir de la relation (1). Il en est de même pour l'onde obtenue en superposant les ondes données par (4) et (5). Il est intéressant de noter que les ondes (2), (3), (4) et (5) conservent toutes leurs composantes si $k_0 = k$.

Dans le cas idéal où la structure est infinie dans le sens des y, $k = 0$. Les ondes EH (1), (2) et (3) dégénèrent en une onde TM étudiée antérieurement par L. Brillouin [2].

Les relations (6), (7), (8) et (9) conduisent à des ondes dont l'une des composantes est identiquement nulle. Pour (6), $H_x = 0$; (7), $H_y = 0$; (8), $E_x = 0$; (9), $E_y = 0$.

Par exemple si la relation (6) est vérifiée nous obtenons

$$E_x \simeq j\frac{\alpha^2+k^2}{\alpha k_1}E_0, \qquad E_y \simeq -j\frac{k}{\alpha}E_0, \qquad E_z \simeq E_0;$$

$$H_x = 0, \qquad Z_0 H_y \simeq j\frac{k_0}{k_1}E_0, \qquad Z_0 H_z \simeq -\frac{k k_0}{k_1 \alpha}E_0;$$

tandis que si c'est (7) qui est satisfaite :

$$E_x \simeq j\frac{k_1}{\alpha}E_0, \qquad E_y \simeq j\frac{k_0^2-k^2}{\alpha k}E_0, \qquad E_z \simeq E_0;$$

$$Z_0 H_x \simeq -j\frac{k_0}{k}E_0, \qquad H_y = 0. \qquad Z_0 H_z \simeq -\frac{k_1 k_0}{k\alpha}E_0.$$

Pour $v_\varphi = c$ et si en plus $k_0 = k$, l'onde $H_y = 0$ dégénère en une onde identique à celle obtenue à partir de (1) avec les mêmes conclusions sur la possibilité de propagation; l'onde $H_x = 0$ conserve ses cinq composantes, le flux de puissance ne s'annule donc pas. Les circonstances sont identiques pour les ondes EH à $E_x = 0$ ou $E_y = 0$. Si l'on superpose les ondes (6) et (7) on obtient pour $v_\varphi = c$ une onde identique à celle donnée par (2). Les équations des ondes déflectrices pour lesquelles $E_y = 0$ ou $H_y = 0$ ont été étudiées, par d'autres auteurs [3], [4] par analogie avec les ondes LE ($E_y = 0$) ou LM ($H_y = 0$) des guides lisses.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) Y. Garault, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 843.
(2) L. Brillouin, *Propagation des ondes dans les milieux périodiques*, Masson, Paris.
(3) P. Lapostolle, C. E. R. N. PS/int. AR/60, 14 mars 1960.
(4) R. Gabillard, I. R. E. L., Rapport interne, 1961.

(*Laboratoire d'Électronique, Faculté des Sciences,*
B. P. n° 9, *Fontenay-aux-Roses.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Sur une méthode générale de résolution des convertisseurs paramétriques distribués dans le cas de faibles signaux.* Note de M. **Mithat Idemen**, présentée par M. Louis de Broglie.

On considère un champ à N composantes $\mathcal{R}^n(z, t)\,(n = 1, \ldots, \mathrm{N})$ fonction du temps t et de coordonnées d'espace que nous réduirons pour simplifier à une seule z; ces composantes forment une matrice colonne $\mathfrak{R}$.

Nous examinons le cas où le champ forme un système paramétrique, c'est-à-dire régi par un système de N équations différentielles non linéaires que nous supposerons au plus de deuxième degré, en présence d'excitations sinusoïdales, un ou plusieurs pompages et un signal, de pulsations respectives $k\omega_p$, $\omega\,(k = 0$ ou entier); on prendra ici ω_p et ω incommensurables :

$$(1)\qquad \mathrm{E}^m\left(\mathfrak{R}, \frac{\partial\mathfrak{R}}{\partial z}, \frac{\partial\mathfrak{R}}{\partial t}; z\right) = 0 \qquad (m = 1, \ldots, \mathrm{N}).$$

Les excitations interviennent par les conditions aux limites. Posons en notation de matrice colonne (en représentant par $\mathbf{A}_{\lambda\mu}$ le composant à la pulsation $\lambda\omega_p + \mu\omega$ d'une matrice quelconque $\mathbf{A}$) : $\mathfrak{R} = \mathbf{R} + \mathbf{r}$ et

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_{00} + \mathbf{R}_{10}\, e^{j\omega_p t} + \mathbf{R}_{-10}\, e^{-j\omega_p t},$$

$$\mathbf{r} = \sum_{\lambda,\mu}{}' \mathbf{r}_{\lambda\mu}\, e^{j(\lambda\omega_p + \mu\omega)t} \qquad (\lambda = 0, \pm 1, \ldots, \pm \Lambda;\ \mu = 0, \pm 1, \ldots, \pm \infty).$$

Le signe (′) indique que $\mathbf{r}_{00} = \mathbf{r}_{10} = \mathbf{r}_{-10} = 0$.

Nous prenons le cas où les composantes du champ à la fréquence de pompage ($\mathbf{R}$) sont plus fortes que les autres ($\mathbf{r}$), de manière à pouvoir réduire le système (1) aux deux premiers termes de son développement

$$(2)\qquad \mathbf{E}(z, t) + \sum_{\lambda,\mu}{}' \left[\mathbf{F}(\lambda, \mu; z, t)\,\mathbf{r}_{\lambda\mu} + \mathbf{G}(z, t)\,\frac{d\mathbf{r}_{\lambda\mu}}{dz}\right] e^{j(\lambda\omega_p + \mu\omega)t} = 0,$$

avec les notations

$$\mathbf{E}(z, t) = \begin{bmatrix} \mathrm{E}^1\left(\mathbf{R}, \dfrac{\partial\mathbf{R}}{\partial z}, \dfrac{\partial\mathbf{R}}{\partial t}; z\right) \\ \cdots\cdots\cdots\cdots \\ \mathrm{E}^{\mathrm{N}}\left(\mathbf{R}, \dfrac{\partial\mathbf{R}}{\partial z}, \dfrac{\partial\mathbf{R}}{\partial t}; z\right) \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{F}(\lambda, \mu; z, t) = \left\| \frac{\partial\mathrm{E}^m\left(\mathbf{R}, \dfrac{\partial\mathbf{R}}{\partial z}, \dfrac{\partial\mathbf{R}}{\partial t}; z\right)}{\partial\mathrm{R}^n} + j(\lambda\omega_p + \mu\omega)\,\frac{\partial\mathrm{E}^m\left(\mathbf{R}, \dfrac{\partial\mathbf{R}}{\partial z}, \dfrac{\partial\mathbf{R}}{\partial t}; z\right)}{\partial\left(\dfrac{\partial\mathrm{R}^n}{\partial t}\right)} \right\|,$$

$$\mathbf{G}(z, t) = \left\| \frac{\partial\mathrm{E}^m\left(\mathbf{R}, \dfrac{\partial\mathbf{R}}{\partial z}, \dfrac{\partial\mathbf{R}}{\partial t}; z\right)}{\partial\left(\dfrac{\partial\mathrm{R}^n}{\partial z}\right)} \right\| \qquad [m = 1, \ldots, \mathrm{N}\ (\text{ligne});\ n = 1, \ldots, \mathrm{N}\ (\text{colonne})].$$

Si les N-N′ premières équations sont linéaires, les autres étant du deuxième degré nous avons (en omettant d'écrire μ et z lorsque ce n'est pas nécessaire) :

$$\mathbf{F}_{\pm 10}(\lambda, \mu; z) = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ \mathbf{F}^3_{\pm 1}(\lambda) & \mathbf{F}^4_{\pm 1}(\lambda) \end{bmatrix}, \qquad \mathbf{G}_{\pm 10}(z) = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ \mathbf{G}^3_{\pm 1} & \mathbf{G}^4_{\pm 1} \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{F}_{00}(\lambda, \mu; z) = \begin{bmatrix} \mathbf{F}^1(\lambda) & \mathbf{F}^2(\lambda) \\ \mathbf{F}^3(\lambda) & \mathbf{F}^4(\lambda) \end{bmatrix}, \qquad \mathbf{G}_{00}(z) = \begin{bmatrix} \mathbf{G}^1 & \mathbf{G}^2 \\ \mathbf{G}^3 & \mathbf{G}^4 \end{bmatrix}, \qquad \mathbf{r}_{\lambda\mu} = \begin{bmatrix} \mathbf{r}^1_{\lambda\mu} \\ \mathbf{r}^2_{\lambda\mu} \end{bmatrix};$$

les matrices $\mathbf{F}^4_{\pm 1}$, $\mathbf{F}^4$, $\mathbf{G}^4_{\pm 1}$, $\mathbf{G}^4$ et $\mathbf{r}^2_{\lambda\mu}$ étant de dimensions N′.N′ et N′.1.

La résolution du système (2) pour $\mu = 0$ donne le champ de pompage, **R**, d'où l'on déduit **F** et **G**. Admettons ici que **F** et **G** soient indépendants de z, ou bien varient assez lentement de sorte qu'on peut les remplacer dans l'espace considéré par des valeurs moyennes. La solution **r** pour toutes les valeurs de μ différentes de zéro s'écrit alors, si $\mathbf{G}^1$ est régulière :

$$(3) \quad \begin{bmatrix} \mathbf{r}^2_{\Lambda\mu} \\ \mathbf{r}^2_{\Lambda-1\mu} \\ \cdots\cdots \\ \mathbf{r}^2_{-\Lambda+1\mu} \\ \mathbf{r}^2_{-\Lambda\mu} \end{bmatrix}$$

$$= \frac{1}{2\pi j}\int_{C-j\infty}^{C+j\infty} e^{sz} \begin{bmatrix} \mathbf{L}(\Lambda, s) & \mathbf{M}(\Lambda, s) & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \mathbf{K}(\Lambda-1, s) & \mathbf{L}(\Lambda-1, s) & \mathbf{M}(\Lambda-1, s) & 0 & \ldots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdot & \cdots & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & \mathbf{K}(-\Lambda+1, s) & \mathbf{L}(-\Lambda+1, s) & \mathbf{M}(-\Lambda+1, s) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \ldots & 0 & 0 & \mathbf{K}(-\Lambda, s) & \mathbf{L}(-\Lambda, s) \end{bmatrix}^{-1}$$

$$\times \begin{bmatrix} \mathbf{Q}(\Lambda, s) \\ \mathbf{Q}(\Lambda-1, s) \\ \cdots\cdots\cdots \\ \mathbf{Q}(-\Lambda+1, s) \\ \mathbf{Q}(-\Lambda, s) \end{bmatrix} ds;$$

$$(4) \quad \mathbf{r}^1_{\lambda\mu} = \mathbf{B}(\lambda, z)\,\mathbf{C}(\lambda) - \mathbf{D}\mathbf{r}^2_{\lambda\mu} - \int_0^z \mathbf{A}(\lambda, z-\zeta)\,\mathbf{r}^2_{\lambda\mu}(\zeta)\,d\zeta \qquad (\lambda = 0, \pm 1, \ldots, \pm\Lambda;\ \mu = \pm 1, \ldots, \pm\infty);$$

on a posé (le symbole $\mathcal{L}\{\ \}$ représente la transformation de Laplace) :

$$\mathbf{B}(\lambda, z) = \exp\{-[\mathbf{G}^1]^{-1}\mathbf{F}^1(\lambda)z\} \quad (^1),$$

$$\mathbf{C}(\lambda) = \mathbf{r}^1_{\lambda\mu}(0) + \mathbf{D}\mathbf{r}^2_{\lambda\mu}(0), \qquad \mathbf{D} = [\mathbf{G}^1]^{-1}\mathbf{G}^2;$$

$$\mathbf{A}(\lambda, z) = \mathbf{B}(\lambda, z)[\mathbf{G}^1]^{-1}[\mathbf{F}^2(\lambda) - \mathbf{F}^1(\lambda)\mathbf{D}], \qquad \mathfrak{A}(\lambda, s) = \mathcal{L}\{\mathbf{A}(\lambda, z)\};$$

$$\mathbf{K}(\lambda, s) = [\mathbf{F}^4_{-1}(\lambda+1) - \mathbf{F}^3_{-1}(\lambda+1)\mathbf{D}] + s[\mathbf{G}^4_{-1} - \mathbf{G}^3_{-1}\mathbf{D}] - [\mathbf{F}^3_{-1}(\lambda+1) + s\mathbf{G}^3_{-1}]\mathfrak{A}(\lambda+1, s);$$

$$\mathbf{L}(\lambda, s) = [\mathbf{F}^4(\lambda) - \mathbf{F}^3(\lambda)\mathbf{D}] + s[\mathbf{G}^4 - \mathbf{G}^3\mathbf{D}] - [\mathbf{F}^3(\lambda) + s\mathbf{G}^3]\mathfrak{A}(\lambda, s);$$

$$\mathbf{M}(\lambda, s) = [\mathbf{F}^4_1(\lambda-1) - \mathbf{F}^3_1(\lambda-1)\mathbf{D}] + s[\mathbf{G}^4_1 - \mathbf{G}^3_1\mathbf{D}] - [\mathbf{F}^3_1(\lambda-1) + s\mathbf{G}^3_1]\mathfrak{A}(\lambda-1, s);$$

$$\mathbf{Q}(\lambda, s) = [\mathbf{G}^4 - \mathbf{G}^3\mathbf{D}]\mathbf{r}^2_{\lambda\mu}(0) + [\mathbf{G}^4_1 - \mathbf{G}^3_1\mathbf{D}]\mathbf{r}^2_{\lambda-1,\mu}(0) + [\mathbf{G}^4_{-1} - \mathbf{G}^3_{-1}\mathbf{D}]\mathbf{r}^2_{\lambda+1,\mu}(0) - \mathcal{L}\{\mathbf{H}(\lambda, z) + \mathbf{P}(\lambda, z)\};$$

$$\mathbf{H}(\lambda, z) = \mathbf{F}^3(\lambda)\,\mathbf{B}(\lambda, z)\,\mathbf{C}(\lambda) + \mathbf{F}^3_1(\lambda-1)\,\mathbf{B}(\lambda-1, z)\,\mathbf{C}(\lambda-1) + \mathbf{F}^3_{-1}(\lambda+1)\,\mathbf{B}(\lambda+1, z)\,\mathbf{C}(\lambda+1);$$

$$\mathbf{P}(\lambda, z) = \mathbf{G}^3\frac{\partial\mathbf{B}(\lambda, z)}{\partial z}\mathbf{C}(\lambda) + \mathbf{G}^3_1\frac{\partial\mathbf{B}(\lambda-1, z)}{\partial z}\mathbf{C}(\lambda-1) + \mathbf{G}^3_{-1}\frac{\partial\mathbf{B}(\lambda+1, z)}{\partial z}\mathbf{C}(\lambda+1).$$

Toutes ces quantités sont calculables à l'aide du pompage **R**, et des conditions aux limites au point $z = 0$.

Ajoutons les remarques suivantes :

1. Si $\mathbf{G}^1$ est singulière, on peut cependant former dans certains cas l'équation intégrale (4); la formule (3) est encore valable (cas des équations de Maxwell-Landau-Lifschitz).

2. Si les équations $E^m = 0$ sont linéaires, mais avec des coefficients dépendant de t ainsi que de z, soit

$$E^m\left(\mathfrak{R}, \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial z}, \frac{\partial \mathfrak{R}}{\partial t}; z, t\right) = 0 \qquad (m = 1, \ldots, N),$$

les formules (3) et (4) s'appliquent encore, elles nous donnent toutes les composantes, même pour $\mu = 0$, si les coefficients de N′ dernières équations sont des fonctions linéaires de $e^{\pm j\omega_p t}$ et ceux des N-N′ premières sont indépendants de t.

(1) FRAZER, DUNCAN et CALLAR, *Elementary Matrices*, p. 73-75 et 83-85.

(*Laboratoire d'Électronique*, B. P. nº 9, *Fontenay-aux-Roses, Seine.*)

DÉCHARGE DANS LES GAZ. — *Remarques sur la formation de la décharge disruptive dans les gaz et les liquides.* Note (*) de M. **Georges Buchet**, Mme **Jacqueline de Courville**, Mlle **Anna Fakiris**, Mme **Alice Goldman**, MM. **Max Goldman** et **Jean Reinhardt**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les expériences faites jusqu'à ce jour sur l'étude de l'effet couronne jusqu'à l'établissement de la décharge dans les gaz, pour des produits p d supérieurs à 1000 mm Hg × cm, et dans les liquides, nous conduisent à suggérer un processus qui pourrait s'ajouter aux différents mécanismes admis aujourd'hui comme responsables du claquage (1).

Nous nous placerons dans le cas le plus favorable : pointe positive, plan négatif. Les phénomènes lumineux qui précèdent la décharge, dans ces conditions géométriques, sont illustrés par les figures 1 et 2.

Lorsque la différence de potentiel U_0 appliquée entre les électrodes est suffisamment grande pour provoquer une multiplication électronique

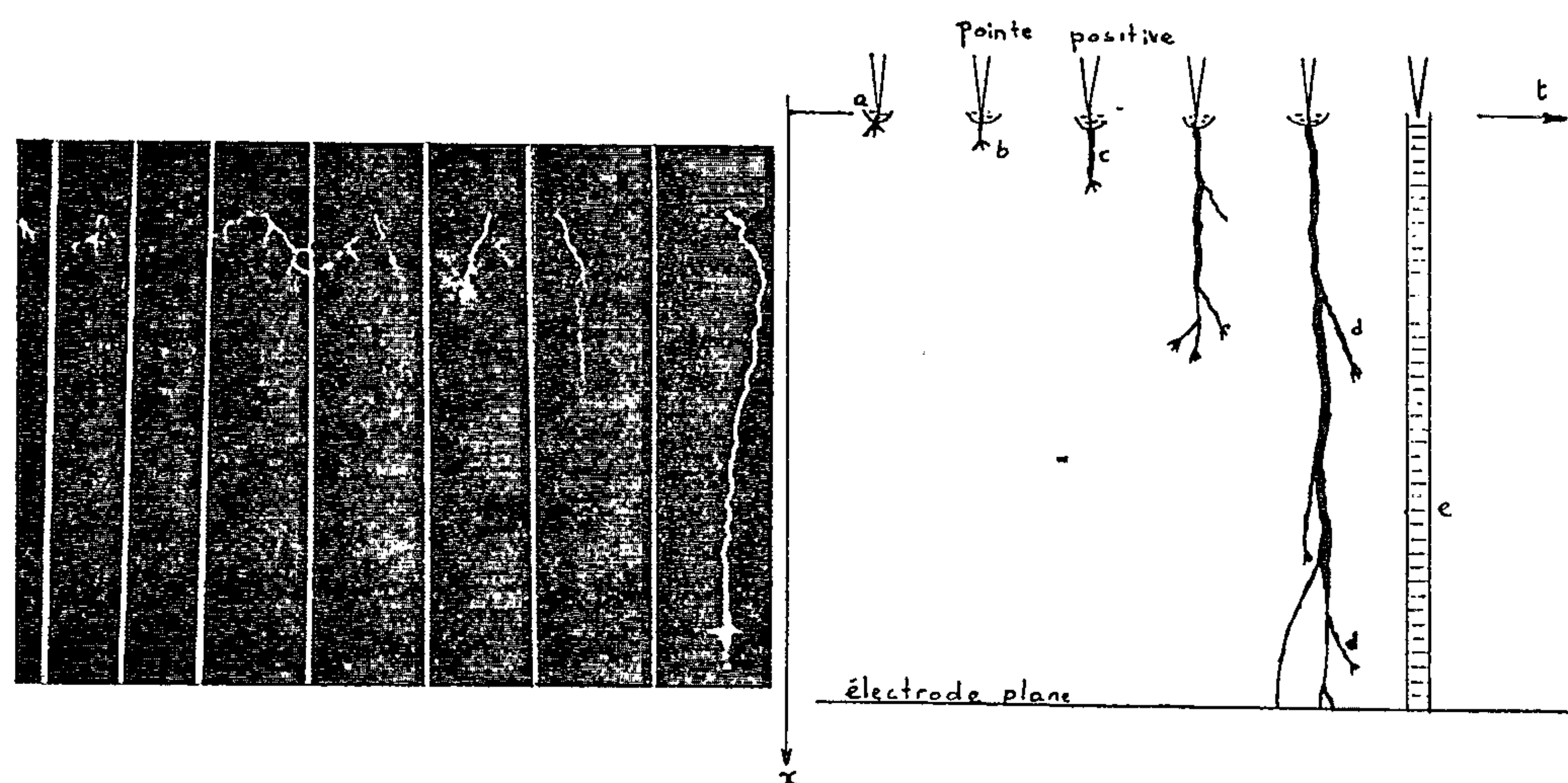


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Photographies de l'intervalle interélectrode à différents stades précédant la décharge disruptive, d'après W. Holzer (2) (système pointe positive-plan distants de 30 cm dans l'air).

Fig. 2. — Représentation schématique de la décharge disruptive.

suivant la relation de Townsend : $I = I_0\, e^{\alpha x}$, on sait depuis longtemps que la pointe positive s'entoure d'un nuage de particules négatives (*a*, *fig.* 2). D'autre part, certains auteurs (3), (4) ont observé que des paquets d'ions positifs, créés sur la pointe ou à son voisinage, traversaient ce nuage. La vitesse de ces ions étant relativement très faible, leur passage à travers le nuage d'électrons pourrait former une zone partiellement neutralisée,

de conductivité supérieure au reste du nuage et de l'espace interélectrode. Le front de cette zone serait alors porté au potentiel

$$U = U_0 - \Delta U, \qquad \text{avec} \quad \Delta U = \frac{l(t)\, i(t)}{\sigma(x, t)\, s},$$

l, étant la longueur de la zone; s, sa section; σ, la conductivité du plasma; i, le courant de prédécharge.

Du fait des dimensions réduites de ce front, on peut l'assimiler à une pointe sur laquelle les lignes de champ vont se concentrer et créer localement des champs très intenses de la forme

$$E = \frac{k}{L - l}\,[U_0 - \Delta U],$$

avec L, distance interélectrode et k, facteur de multiplication du champ, dû au pouvoir de pointe.

Nous pensons, comme V. S. Komel'kov ([5]), que ce champ intense pourrait accélérer les électrons du voisinage jusqu'à leur communiquer une vitesse assez grande pour ioniser sur leur passage et donner aux ions ainsi créés une énergie suffisante pour ioniser à leur tour (*b*, *fig.* 2). En effet, si l'on admet que les molécules d'air peuvent être ionisées par des ions positifs d'énergie $W_i \simeq 32$ eV et que le libre parcours moyen d'un ion est $\lambda \simeq 7{,}5.10^{-6}$ cm, le champ nécessaire à la pointe pour créer un tel mécanisme est

$$E = \frac{W_i}{\lambda} = 4{,}25.10^6\ \text{V/cm}.$$

Pour une distance interélectrode de 2 cm, nous avons obtenu le claquage pour 25 kV aux bornes des électrodes. En supposant la chute de tension ΔU de l'ordre de 0,1 à 0,2 U_0, il vient $k \simeq 4{,}25.10^6/1{,}1.10^4 \simeq 400$. Expérimentalement, par une méthode analogique, nous avons obtenu $k \simeq 400$-500.

Les ions se trouveront rapidement gainés par les électrons, plus rapides. La zone partiellement neutralisée va donc se prolonger par des excroissances, formant ainsi un conduit qui se propage à une vitesse égale à celle des électrons attirés. Par suite de la différence de vitesse importante entre ions et électrons, l'effet de neutralisation s'atténue avec l'évolution du conduit. Sa conductivité va donc décroître, entraînant une décroissance du champ de pointe. Cependant, ce phénomène pourrait être compensé par :

1° la diminution de l'intervalle de claquage du fait de l'avancée de cette anode fictive;

2° la formation d'ions négatifs dus à l'attachement d'électrons sur des molécules, le gradient de champ étant faible à l'intérieur du plasma. La vitesse de ces ions négatifs étant voisine de celle des ions positifs, la neutralisation serait améliorée;

3° les électrons issus de la cathode et captés par le conduit.

Pour une différence de potentiel donnée, le front de l'anode fictive s'avancera jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse. L'augmentation du champ amènera ce front jusqu'à la cathode (*e*, *fig.* 2). Pour un équilibre donné à une certaine distance de la cathode, le front de la zone subira des oscillations pouvant être dues aux électrons entrant rapidement dans cette zone et ne s'attachant qu'au bout d'un certain parcours, en laissant derrière eux une charge positive. Entre le front oscillant et la cathode existe une zone de faible luminosité : le gradient de champ, bien qu'insuffisant pour ioniser, pourrait cependant suffire à exciter les molécules.

Bien entendu, lorsque le potentiel U_0 est suffisant, le conduit atteindra directement la cathode, la durée du phénomène étant directement liée à la vitesse des électrons dans le milieu considéré.

Jusqu'à maintenant, nous n'avons parlé que du conduit principal (*c*, *fig.* 2). Des conduits secondaires (*d*, *fig.* 2) peuvent se greffer sur lui, créés par des particules provenant d'une région de champ moins intense que celui de la pointe. Dans ces conditions, les processus de multiplication seraient moins importants et ces conduits arriveraient à un équilibre plus rapidement. Ceci n'exclue pas d'ailleurs la possibilité qu'un de ces conduits atteigne également la cathode et participe à la décharge.

Dans le cas d'une pointe négative, on sait que le claquage sera plus difficile à obtenir. Ceci est normal car les électrons, maintenant issus de la pointe négative, formeraient rapidement un écran au lieu de produire le contre-courant observé pour la pointe positive.

Des expériences et des calculs sont en cours pour vérifier ces hypothèses.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) J. M. Meek et J. D. Craggs, *Electrical breakdown of gases*, Oxford, Clarendon Press, 1953.

(2) W. Holzer, *Z. Phys.*, 77, 1932, p. 676.

(3) L. B. Loeb, *Fundamental Processes of Electrical Discharge in gases*, Wiley, New-York, 1939.

(4) R. T. Waters et R. E. Jones, *Ionization phenomena in gases*, Munich, 1961, North Holland Publishing Company, Amsterdam, p. 192.

(5) V. S. Komel'kov, *Soviet Phys. Technical Phys.*, 6, n° 8, février 1962, p. 691.

(*Laboratoire de Synthèse atomique et d'Optique protonique du C. N. R. S., Ivry-sur-Seine.*)

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur l'effet des courants de Foucault dans le fer d'une machine à courant continu.* Note (*) de MM. **Jean-François Le Corre** et **Romane Mezencev**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs étudient le comportement de l'enroulement de commande d'une amplidyne sous fréquence variable, et en déduisent une méthode d'évaluation de ses coefficients caractéristiques, tenant compte des courants de Foucault et mettant en évidence l'influence de l'effet pelliculaire dans les rôles du circuit magnétique.

I. Quand le circuit magnétique d'un réseau inductif se compose de matériau ferromagnétique, on représente généralement l'effet des courants de Foucault par un enroulement fictif de self-inductance L_e fermé sur une résistance R_e et couplé à l'enroulement principal par un coefficient de mutuelle inductance M. Par opposition à la méthode transitoire [1], on peut utiliser l'analyse harmonique pour déterminer les constantes du circuit dont les équations de fonctionnement sont alors

$$(1)\qquad \mathbf{E} = (R_0 + j\omega L_0)\,\mathbf{I} - j\omega M \mathbf{I}_e,$$

$$(2)\qquad 0 = -j\omega M \mathbf{I} - (R_e + j\omega L_e)\,\mathbf{I}_e;$$

avec : $\mathbf{E}$, f. é. m. sinusoïdale appliquée; R_0 et L_0, résistance et self-inductance de l'enroulement et M, coefficient de mutuelle inductance entre les enroulements.

L'impédance mesurée entre les bornes d'entrée est alors

$$(3)\qquad \mathbf{Z} = \frac{\mathbf{E}}{\mathbf{I}} = R_0\left[1 + k^2\frac{\tau_0}{\tau_e}\,\frac{(\omega\tau_e)^2}{1+(\omega\tau_e)^2}\right] + j\omega L_0\left[1 - k^2\frac{(\omega\tau_e)^2}{1+(\omega\tau_e)^2}\right] = R + j\omega L,$$

avec

$$(4)\qquad \tau_0 = \frac{L_0}{R_0},$$

$$(5)\qquad \tau_e = \frac{L_e}{R_e},$$

$$(6)\qquad k^2 = \frac{M^2}{L_0 L_e}.$$

Des formules un peu analogues ont déjà été obtenues [2].

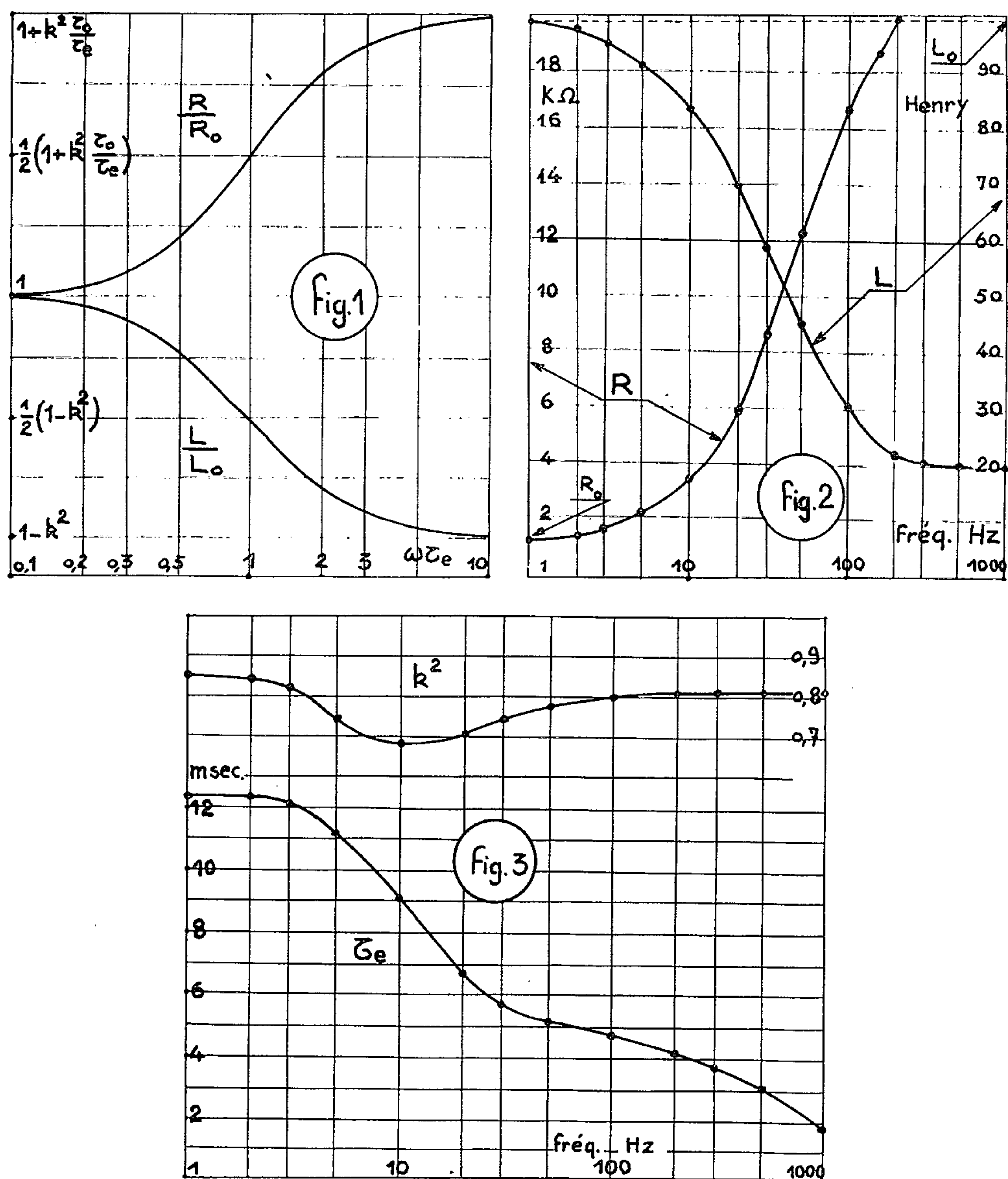
Les courbes représentatives de R/R_0 et de L/L_0 en fonction de la fréquence (*fig.* 1) montrent qu'il est possible d'atteindre les constantes du circuit quand ces courbes sont obtenues expérimentalement.

De plus, la méthode harmonique permet d'étudier la valeur de ces paramètres en fonction de la fréquence contrairement à la méthode transitoire [1] : en effet, en éliminant $(\omega\tau_e)^2/(1+(\omega\tau_e)^2)$ entre les parties réelle et imaginaire de $\mathbf{Z}$ [équation (3)], il vient

$$(7)\qquad \tau_e = \frac{L_0 - L}{R - R_0}$$

$$(8)\qquad k^2 = \left(\frac{R}{R_0} - 1\right)\left[\frac{1}{(\omega\tau_e)^2} + 1\right]\frac{\tau_e}{\tau_0} = \left(1 - \frac{L}{L_0}\right)\left[\frac{1}{(\omega\tau_e)^2} + 1\right].$$

On peut ainsi étudier en fonction de la fréquence le comportement de la constante de temps de l'enroulement fictif et du coefficient de couplage entre les deux enroulements.



2. Ces résultats théoriques ont été utilisés pour étudier expérimentalement l'enroulement de commande d'une amplidyne dont le circuit magnétique est feuilleté (tôles circulaires).

On mesure $|\mathbf{E}|$ et $\varphi = \arg \mathbf{I}/\mathbf{E}$ en maintenant $|\mathbf{I}|$ constant. On en déduit (*fig.* 2) :

$$R = \frac{|\mathbf{E}|}{|\mathbf{I}|} \qquad \text{et} \qquad L = \frac{R\,\mathrm{tg}\varphi}{\omega} = \frac{|\mathbf{E}|\sin\varphi}{\omega|\mathbf{I}|}$$

Les équations (7) et (8) permettent d'atteindre τ_e et k^2 (*fig.* 3). On constate ainsi que τ_e diminue quand la fréquence augmente.

3. On peut expliquer la diminution de τ_e, en supposant L_e constante, en considérant que R_e augmente par « effet de peau magnétique » ([2]). Mais le phénomène est complexe car il faut connaître, entre autres, l'état magnétique du matériau en chaque point. Or, dans celui-ci, il peut exister des saturations locales, non décelables globalement, qui modifient d'une manière non prévisible les paramètres du circuit.

Finalement, la méthode proposée permet de déterminer la résistance apparente et la self-inductance apparente de l'enroulement de commande d'une machine à courant continu. Mais, surtout, à l'aide des équations (7) et (8), la méthode permet d'étudier les variations des paramètres τ_e et k^2 en fonction de la fréquence, lesquels sont supposés constants quand on utilise la méthode transitoire, dont l'application suppose même que le couplage est parfait, c'est-à-dire que $k^2 = 1$.

Pour interpréter d'une manière plus précise les variations de τ_e et de k^2 sans faire intervenir l'hypothèse L_e = Cte, on peut étudier la f. é. m. à vide de la machine. Cette étude est en cours et nous espérons que les résultats permettront de préciser encore davantage le rôle non négligeable des courants de Foucault dans le matériau magnétique des machines à courant continu.

(*) Séance du 2 avril 1962.

([1]) K. A. Fegley, *A. I. E. E.*, avril 1956, p. 143.

([2]) B. L. Goodlet, *Précis d'Électrotechnique*.

(*Laboratoire d'électrotechnique et de servomécanisme,
Faculté des Sciences de Nantes,
E.N.S.M., 3, rue du Maréchal-Joffre, Nantes.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Diffusion optique des lames minces métalliques.* Note (*) de M. **Roger Garron**, transmise par M. Louis Néel.

La diffusion optique des couches minces, dans le cas des substances transparentes a été mise en évidence sur des lames minces de fluorure de calcium par Bousquet ([1]), qui a pu déterminer que le facteur de diffusion pour ce corps ne dépassait pas 1 %. Mais, à notre connaissance, aucune mesure directe des facteurs de diffusion n'a été effectuée jusqu'ici sur des lames minces métalliques. La difficulté principale résulte de la faiblesse de l'intensité diffusée. De plus, la nécessité d'opérer sous vide pour éviter l'altération des lames complique la réalisation d'un appareillage approprié.

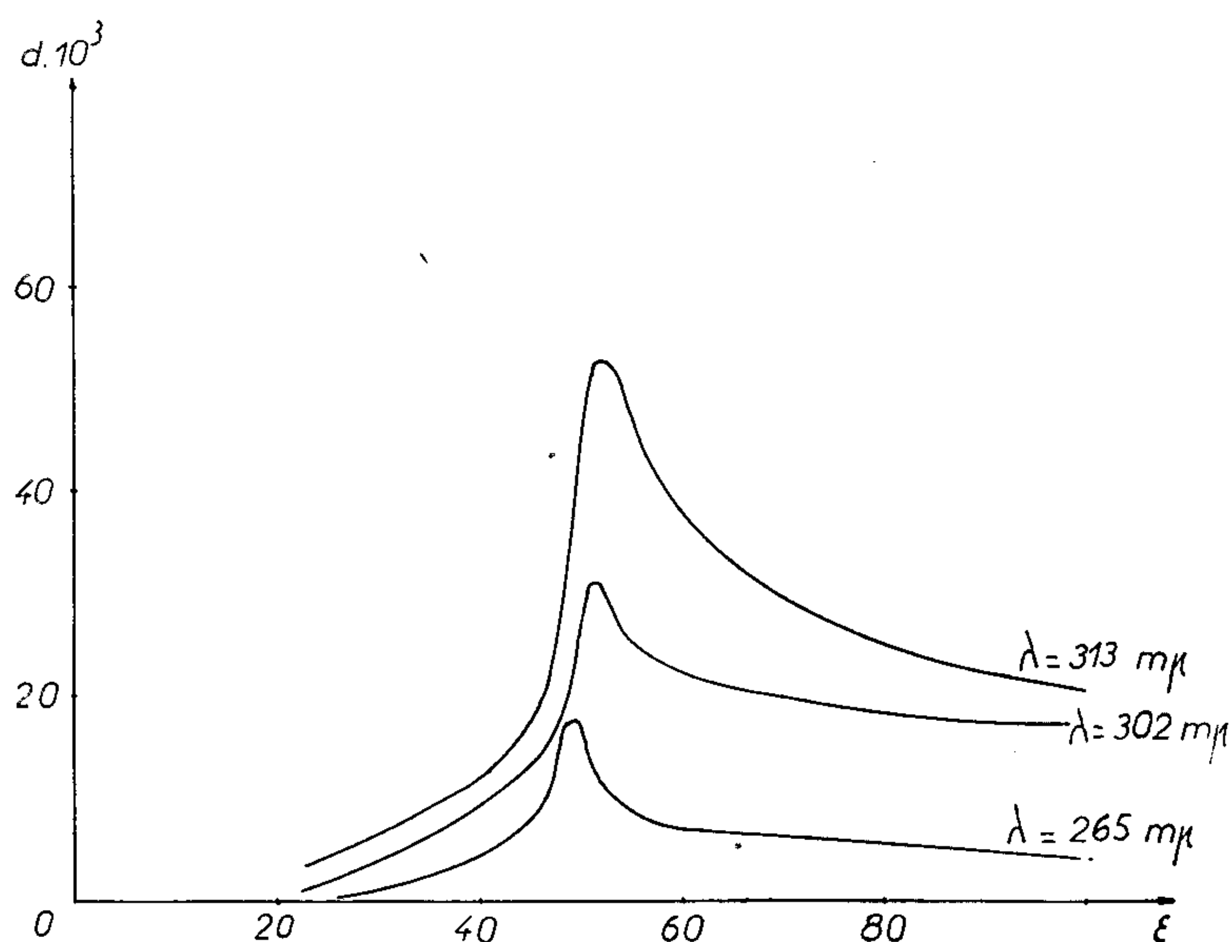


Fig. 1. — Variation du facteur de diffusion d des lames minces d'aluminium pour des épaisseurs ε comprises entre 20 et 100 mμ.

Nous avons mesuré les facteurs de diffusion des lames minces d'aluminium et d'argent par une méthode dans laquelle le flux diffusé est recueilli entièrement par la surface intérieure d'un cylindre métallique fermé constituant la cathode d'une cellule photoélectrique. L'anode est constituée par la couche mince du métal à étudier, projeté thermiquement sur une lame de quartz serrée dans une monture métallique. Cette monture, soutenue par un support conducteur isolé électriquement du cylindre, est reliée au pôle positif d'une source de tension variable, dont le pôle négatif est à la masse. L'anode est éclairée sous une incidence de 45°. Des conduits cylindriques métalliques, convenablement disposés, permettent le passage des flux lumineux incident, réfléchi et transmis. Ces flux lumineux sont éliminés à travers les fenêtres de quartz de la cloche à vide

métallique qui contient l'ensemble du montage et le seul flux lumineux pouvant atteindre la cathode est le flux diffusé par la lame. La cathode étant constituée d'un métal homogène, le courant photoélectrique sera

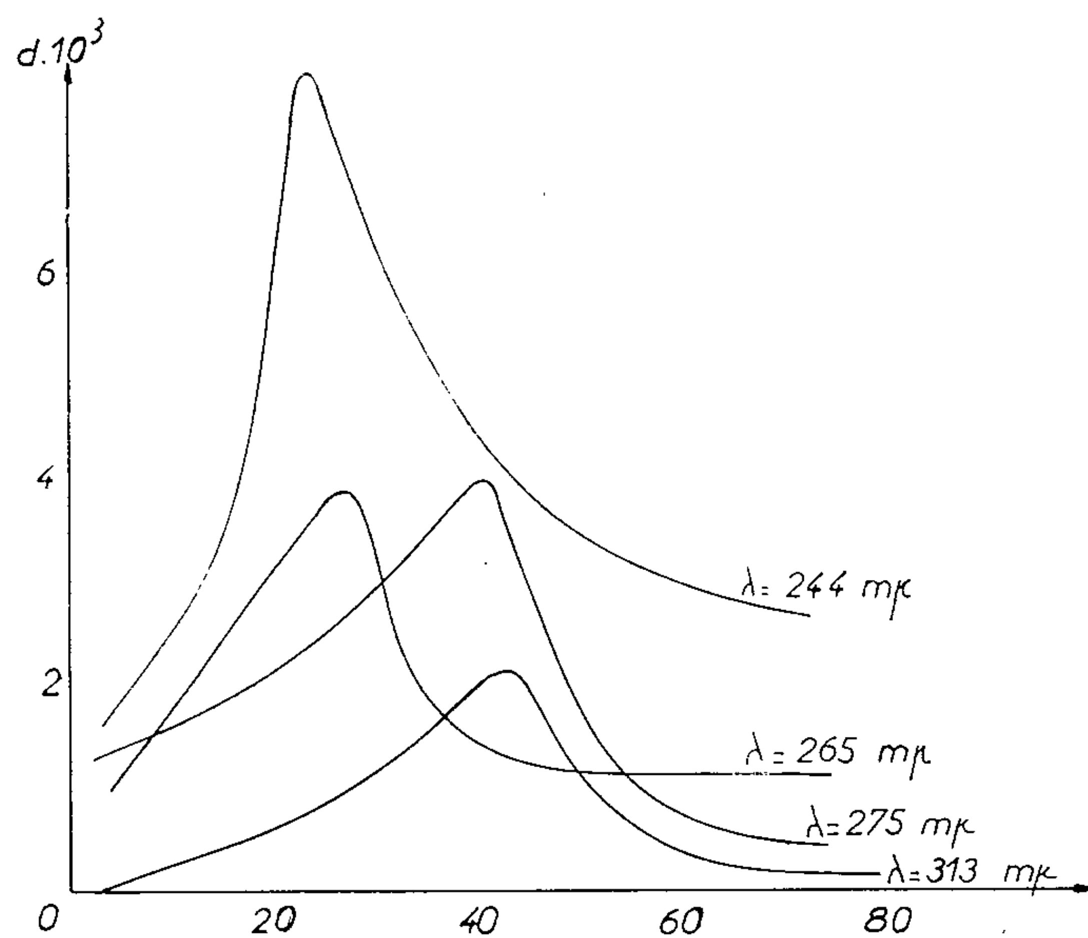


Fig. 2. — Variation du facteur de diffusion d des lames minces d'argent pour des épaisseurs ε comprises entre 2 et 80 mμ.

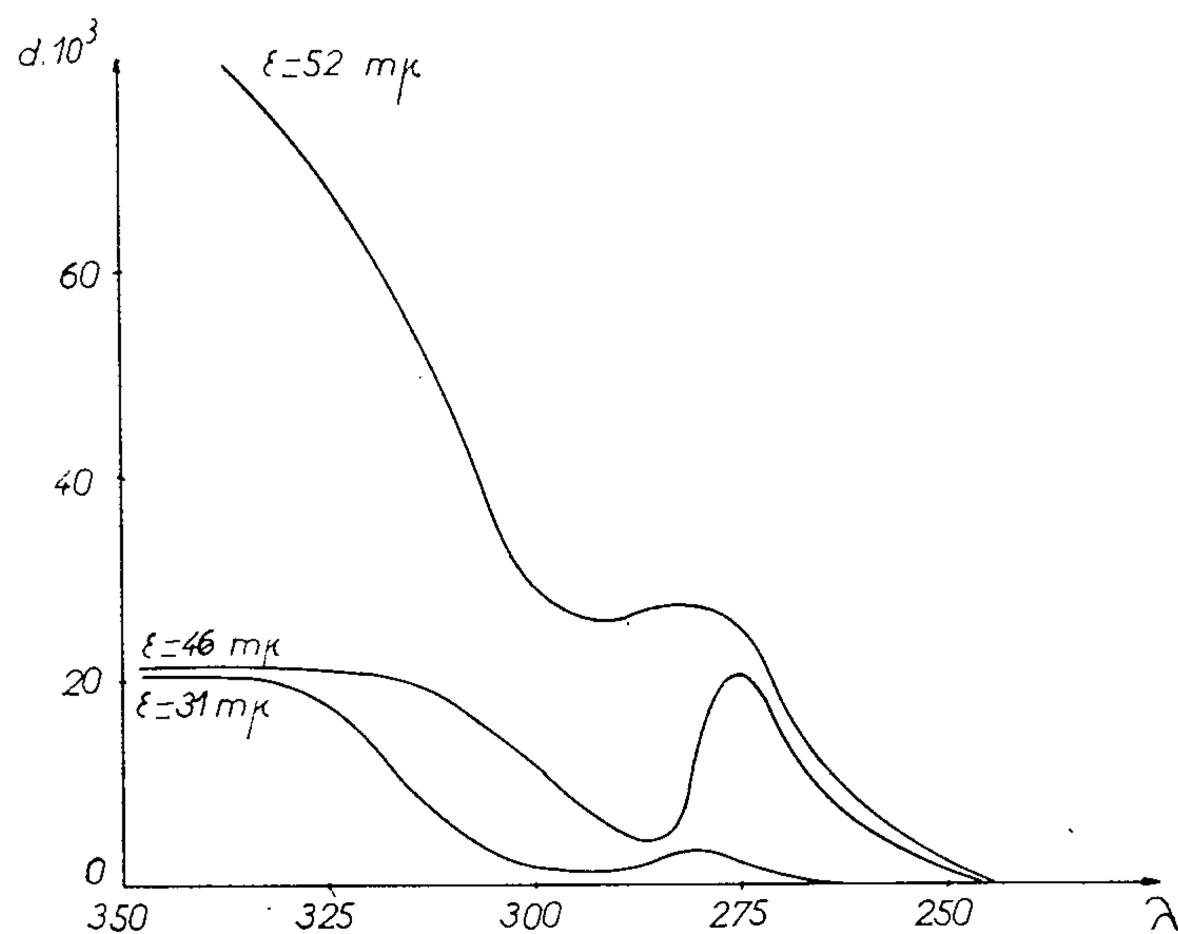


Fig. 3. — Spectre de diffusion des lames minces d'aluminium pour des longueurs d'onde variant entre 244 et 350 mμ.

proportionnel au flux de lumière diffusée. Remarquons d'autre part que, l'angle solide sous lequel les conduits sont vus depuis l'anode étant petit, c'est pratiquement la totalité de la lumière diffusée qui frappe la cathode et le facteur de diffusion mesuré est peu différent du facteur de diffusion

total. L'étalonnage de cette cellule en fonction de la longueur d'onde a été effectué à partir d'un écran diffusant inaltérable dont les facteurs de diffusion monochromatiques ont été déterminés par deux méthodes classiques.

Nous avons pu ainsi étudier les facteurs de diffusion des lames minces d'aluminium et d'argent en fonction de l'épaisseur pour des longueurs d'onde variant entre 366 et 244 mμ. Les grandeurs maximales des facteurs de diffusion pour ces deux métaux dépendent largement de la longueur d'onde et de l'épaisseur des lames, comme le montrent les figures 1, 2 et 3. On peut constater d'autre part que, si le flux diffusé n'atteint jamais le 1/100[e] du flux incident dans le cas de l'argent, il peut atteindre des valeurs de l'ordre de 5 % pour l'aluminium.

Précisons que le maximum de flux diffusé dans le cas de l'argent s'obtient pour des épaisseurs variant régulièrement entre 23 et 44 mμ lorsqu'on fait croître la longueur d'onde de la lumière incidente de 244 à 313 mμ; dans le cas de l'aluminium, il en est de même entre 46 et 54 mμ pour des longueurs d'onde comprises entre 244 et 366 mμ. Signalons enfin que le spectre de diffusion à épaisseur constante présente pour l'aluminium un minimum dont la position dépend largement de l'épaisseur considérée.

Nous nous proposons de réaliser un montage basé sur ce principe destiné à l'étude des facteurs de diffusion pour des incidences variables ainsi que d'étendre ces résultats aux radiations visibles par l'utilisation d'une anode appropriée.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) Bousquet, *Thèse Doct. Sc. Phys.*, Paris, 1957.

(*Laboratoire de Physique M. P. C., Marseille.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *La dilatation thermique d'un ferrite mixte de nickel et de zinc.* Note (*) de MM. **Godfried Robbrecht**, **Étienne Jacobs** et Mlle **Christine Iserentant**, transmise par M. Louis Néel.

On a étudié la dilatation thermique d'un ferrite industriel de nickel et de zinc, le ferroxcube IV B. Le coefficient de dilatation et l'anomalie de longueur au voisinage du point de Curie ont été déterminés.

La dilatation des substances ferromagnétiques a fait l'objet de beaucoup d'études. Elles ont mis en évidence que le coefficient de dilatation présente une discontinuité au point de Curie qui a comme conséquence une anomalie de longueur. Avec L. Néel ([1]) nous définissons celle-ci, comme la différence entre l_1, la longueur réelle de la substance à la température T et l_2 la longueur qu'aurait la substance à la même température mais pour une aimantation spontanée nulle. L'anomalie de longueur relative s'écrit ainsi :

$$\frac{\delta l}{l_0} = \frac{l_1 - l_2}{l_0},$$

l_0 étant la longueur réelle de la substance à 0°C.

Par contre, on s'est beaucoup moins intéressé à l'analogue de ce phénomène pour les substances ferrimagnétiques. A notre connaissance, seul L. Weil ([2]) a montré l'existence d'une anomalie de longueur pour les

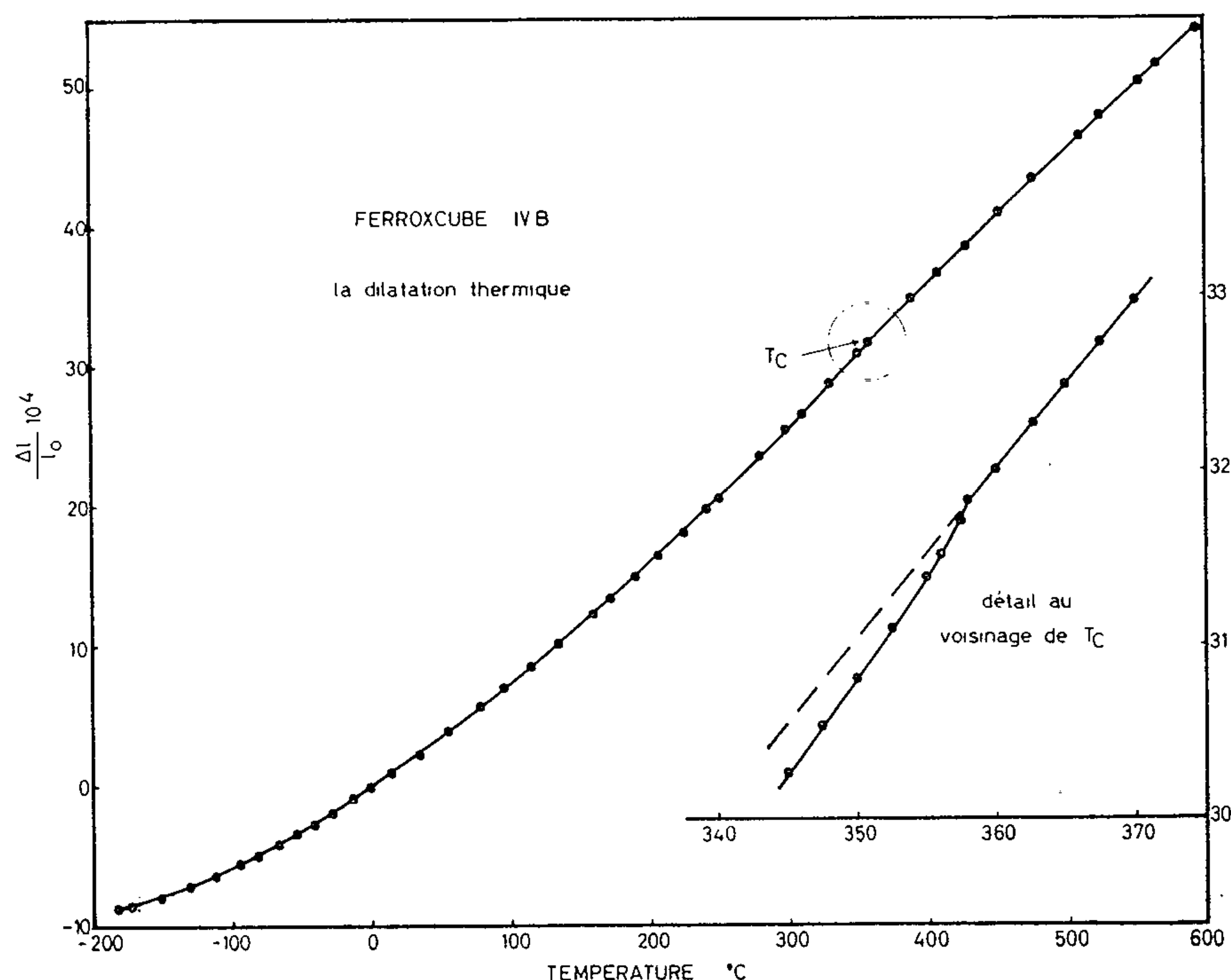


Fig. 1.

ferrites de cobalt et de nickel, sans essayer cependant de calculer le coefficient de dilatation ou de donner le rapport entre l'anomalie et la température.

Nous avons mesuré entre —180 et 600°C, la dilatation thermique d'un ferrite industriel de nickel et de zinc, le ferroxcube IV B, $Ni_{0,63}Zn_{0,37}Fe_2O_4$.

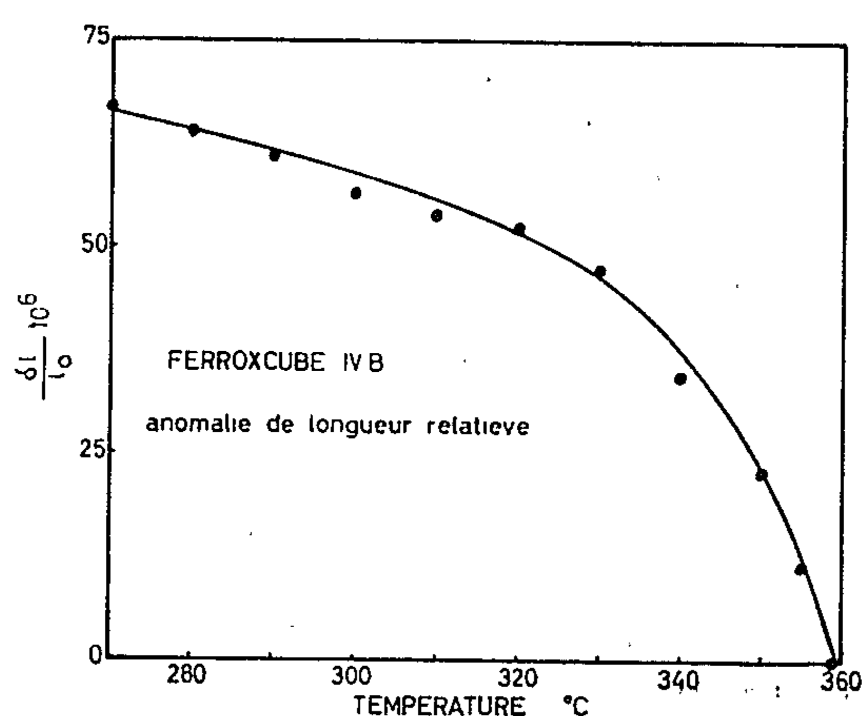


Fig. 2.

Les mesures sont effectuées avec un échantillon ayant 100,720 mm de longueur et un diamètre de 9,95 mm à 0°C. Sur la figure 1 est représentée

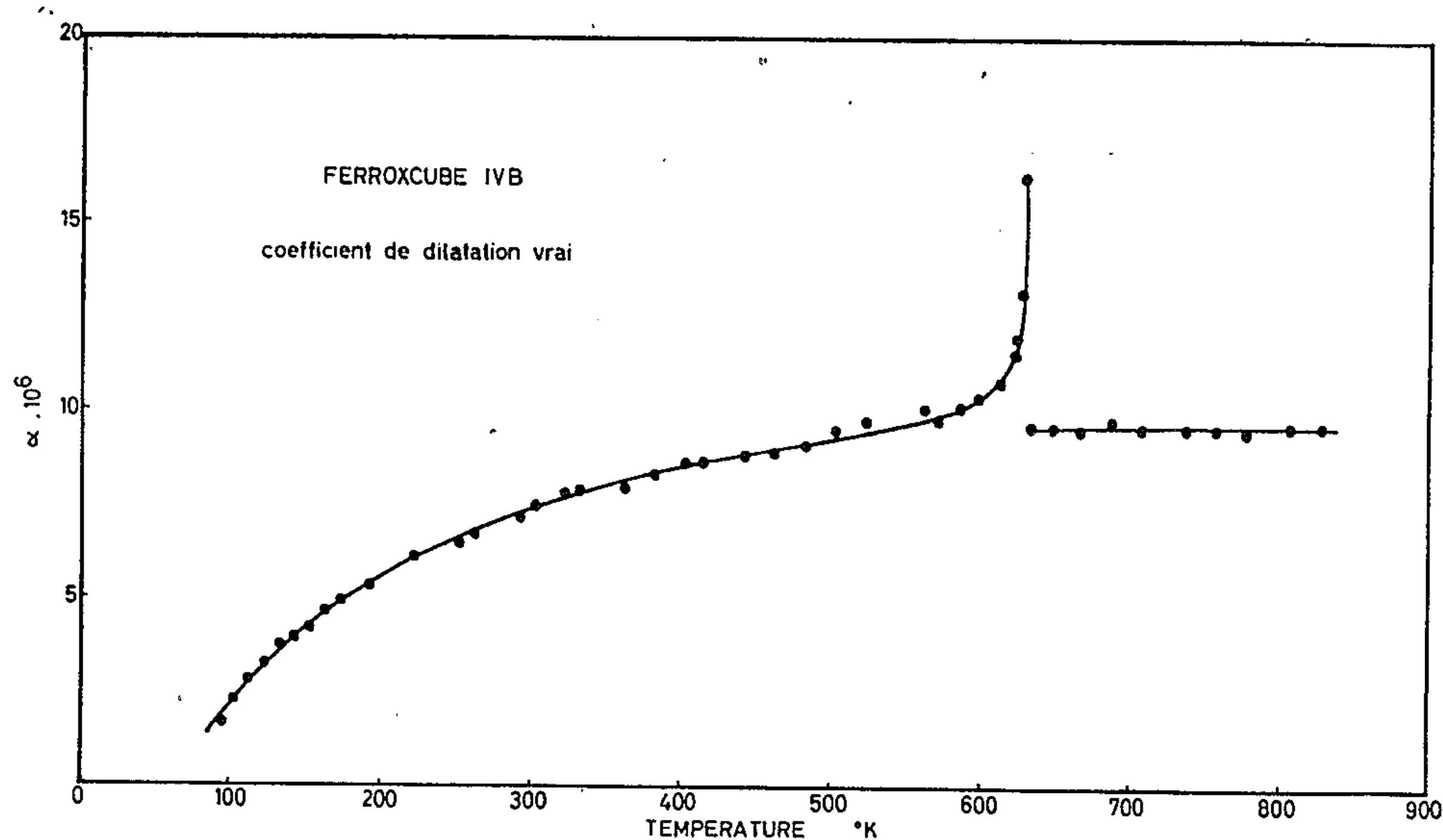


Fig. 3.

la dilatation relative en fonction de la température. On observera à 358°C, un changement brusque dans la loi de dilatation, discontinuité qui vient de la différence des coefficients de dilatation d'une substance magnétique avant et après son point de Curie. Sur cette même figure, nous avons tracé en détail la courbe expérimentale au voisinage du point de Curie.

En extrapolant les valeurs trouvées au-dessus du point de Curie vers les températures au-dessous, on obtient une idée de l'anomalie de longueur relative, $\delta l/l$, qui est représentée sur la figure 2. On aperçoit tout de suite une certaine conformité avec la courbe de l'aimantation spontanée. Pour trouver le rapport entre ces deux courbes, il serait préférable d'obtenir l'anomalie de longueur dans un intervalle de température plus large par l'intermédiaire du coefficient de dilatation. Vu l'origine industrielle de notre échantillon, nous avons renoncé à comparer l'anomalie et l'aimantation. Des expériences en cours sur des ferrites dont la composition est bien contrôlée et dont l'aimantation est mieux connue, nous permettront de revenir sur ce problème. Ensuite, nous avons déterminé le coefficient de dilatation vrai :

$$\alpha = \frac{1}{l_0}\frac{dl}{dt}.$$

Un tracé de $\Delta l/l_0$, sur un graphique à grande échelle nous a permis de tracer la tangente en chaque point. Sur la figure 3, nous avons représenté en fonction de la température en degrés Kelvin, les valeurs de α ainsi obtenues.

Comme pour les ferromagnétiques, on remarque immédiatement au-dessus du point de Curie, une légère irrégularité probablement due à l'existence de deux points de Curie ([3]), le point paramagnétique différent légèrement du point ferrimagnétique. Ce phénomène se manifeste aussi dans la chaleur spécifique des mêmes substances ([4]).

(*) Séance du 12 mars 1962.

([1]) L. Néel, *Ann. Phys.*, 8, 1937, p. 237.

([2]) L. Weil, *J. Phys. Rad.*, 12, 1951, p. 260.

([3]) L. Néel, *Ann. Phys.*, 3, 1948, p. 137.

([4]) J. L. Verhaeghe, G. G. Robbrecht et W. M. Bruynooghe, *Appl. Sc. Res.*, B, 8, 1959, p. 128.

(*Laboratoire Verschaffelt, Université de Gand.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'absorption dipolaire Debye des liquides organiques congelés. Liquides organiques renfermant des liaisons* C=O. Note (*) de Mme **Madeleine Jaffrain** et M. **Claude Marin**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous étudions les phénomènes diélectriques caractéristiques de l'absorption dipolaire Debye et des changements de phase (cristallisation ou état surrefroidi), de solides organiques renfermant C=O (cétones, dicétones, esters, diesters et céto-esters, et plus particulièrement deux exemples typiques : acétate d'éthyle et malonate d'éthyle).

De nombreux auteurs [(1), (2), (3)] ont examiné l'absorption dipolaire Debye (A. D. D.) et les changements de phase des composés organiques à liaison hydrogène. Mme M. Freymann (4) a abordé systématiquement la même question pour les composés renfermant des doubles liaisons. Nous reprenons ici ce travail dans le cas des liaisons C=O (mesures à 100 kHz, au refroidissement et au réchauffement, vitesse 1° par minute environ, entre 273 et 130°K).

1. Étude de divers liquides organiques congelés. — A. Pour les composés aliphatiques saturés ne renfermant qu'un seul groupement C=O (ou deux groupements qui ne sont pas en β ou δ), nous notons la présence de l'A. D. D. avec un maximum de tg δ (T) en général *très faible.*

Par contre, pour les composés présentant *deux groupements* C=O *en* β *ou en* δ, on a une A. D. D. très grande [liée à une variation rapide de ε' (T)].

Cétones : Diméthyl, 0,0060; méthyléthyl, 0,0011; diéthyl, 0,0053; dipropyl, 0,0064; diisobutyl, 0,0180; méthylisopropyl, 0,0191; méthylisobutyl, 0,0074; cyclopentanone, 0,0021.

Esters : Éthyle : formiate, 0,0640; acétate, 0,0070; isobutyle formiate, 0,2060; isoamyle formiate, 0,1570; Éthyle : oxalate, 0,0030; malonate, 0,2450; succinate, 0,0060; glutarate, 0,2140.

B. L'intensité du maximum de tg δ (T) et sa position *dépendent de la présence d'impuretés.* Formiate de méthyle commercial : $tg\,\delta_{max} = 0{,}0035$; $T_{max} = 118°$; distillé : 0,0017 et 126,5°K ($\nu = 100$ kHz).

C. Une brusque *montée de* ε' (T) *apparaît généralement au réchauffement lors de la fusion* (*fig.* 1).

Une brusque *chute de* ε' (T) peut également apparaître (*fig.* 2, *dc'*) *à la « température de transformation »* après la montée classique liée à l'absorption; ce phénomène ne se manifeste pas (*fig.* 1) pour les composés présentant, au refroidissement, une discontinuité à la température de solidification.

2. A. D. D. et changements de phase pour l'acétate d'éthyle et le malonate d'éthyle. A. *Acétate d'éthyle.* — *Absorption dipolaire Debye* : Dans le cas (normal) de l'acétate d'éthyle, l'*A. D. D. est très faible*

($tg\delta = 0{,}0070$) *et une seule discontinuité apparaît lors du passage liquide-cristal.* (Il n'y a pas de température de transformation analogue à celle de la figure 2.) Des mesures à 100, 10, 1 et 0,1 kHz conduisent à $U = 0{,}68$ eV $A = 10^{28}$.

Le changement de phase : Au refroidissement, on note, lors de la congélation, une brusque diminution de $\varepsilon'(T)$ (vers 186,5°K; congélation); lors du réchauffement, la discontinuité vers 190°K correspond à la fusion.

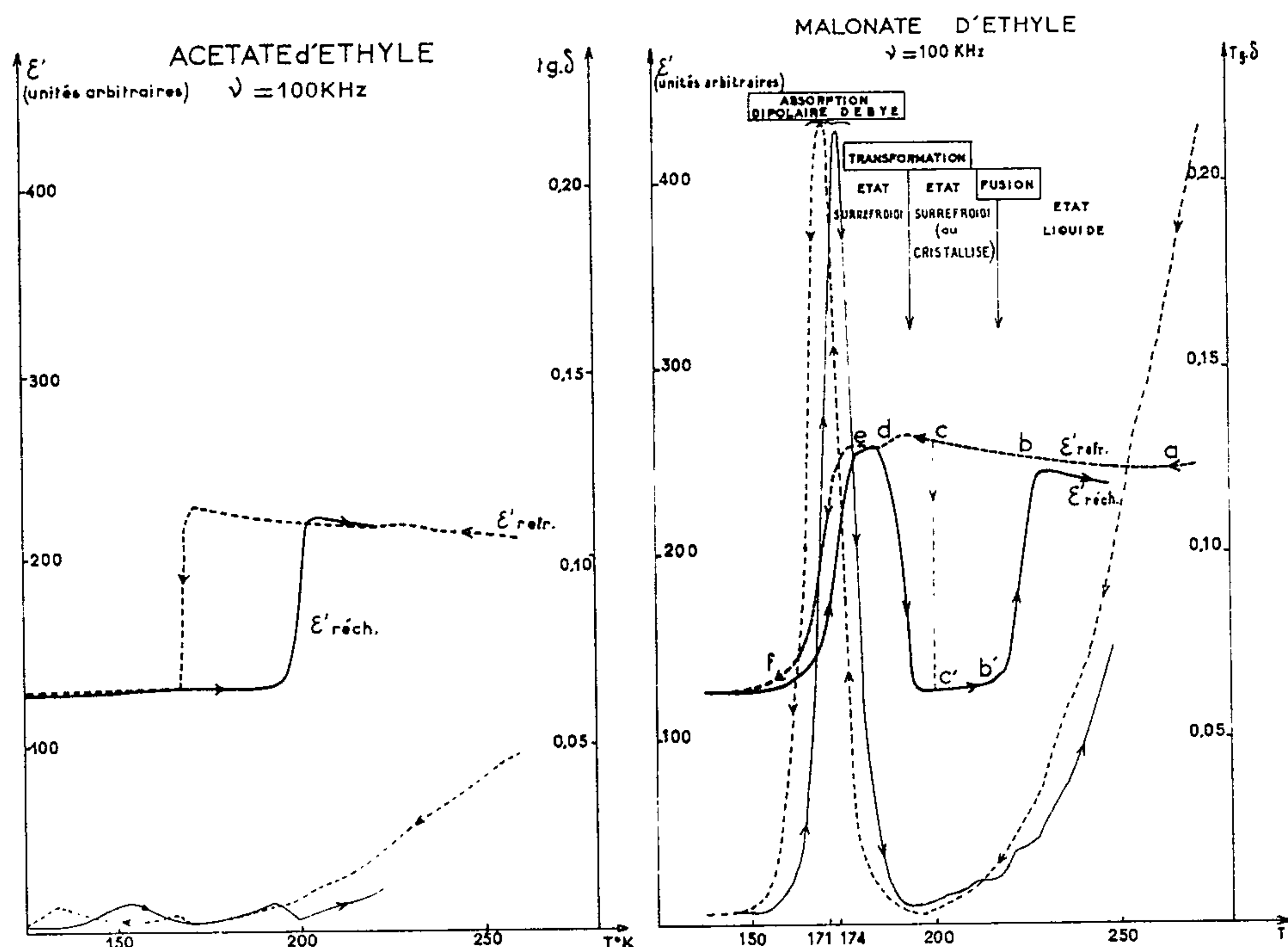


Fig. 1. Fig. 2.

B. *Malonate d'éthyle.* — *Absorption dipolaire Debye* : Dans ce cas complexe, on observe l'A. D. D. et deux discontinuités liées à des changements de phase. L'A. D. D. conduit à $U = 1{,}17$ eV, $A = 10^{38}$.

Les changements de phase : *Une variation continue de* $\varepsilon'(T)$ *caractérise le refroidissement* (*fig.* 2, *a*, *b*, *d*), suivie de la diminution classique (*e*, *f*) au voisinage du maximum de $tg\delta$. *Au réchauffement, deux discontinuités* brusques de $\varepsilon'(T)$, indépendantes de la fréquence, se produisent vers 189 et 225°K.

Pour étudier ces phénomènes, nous avons repris (*fig.* 3) la technique utilisée par Mme M. Freymann [4] : Refroidissement et réchauffement alternés, jusqu'à des températures inférieures, égales ou supérieures au point de transformation vers 189°K.

La figure 3 rassemble nos résultats montrant que, vers 189°K, il y a transformation de l'état surrefroidi métastable à un autre état stable (vraisemblablement cristallin).

Enfin, pour montrer que la partie $b\ c\ d\ e$ (*fig.* 2) correspond à un état métastable ([3]), nous avons maintenu, au refroidissement, la température constante à 200°K environ. *Après* 15 h, *la brusque chute* $c\ c'$ (*fig.* 3) *montre le passage de la phase métastable* (ε' *élevée*) *à la phase stable* (ε' faible).

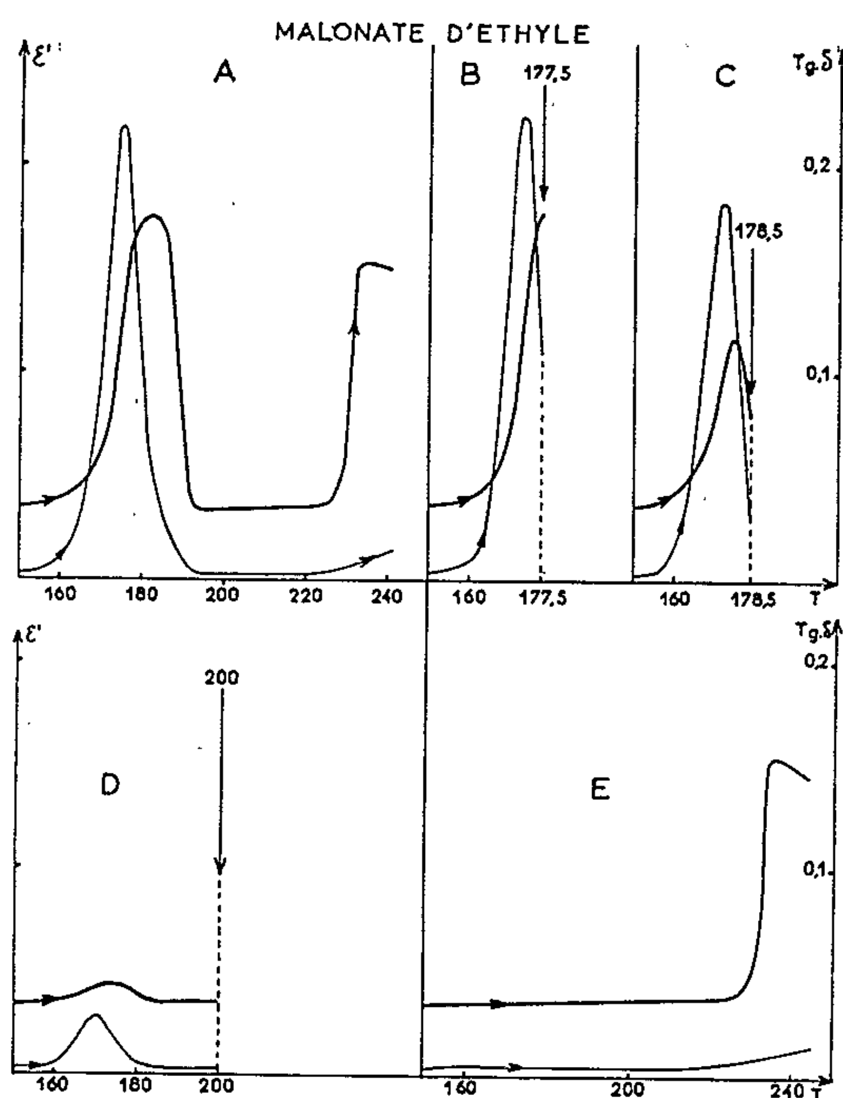


Fig. 3.

En résumé, pour l'acétate d'éthyle, on observe normalement une faible A. D. D. et une seule discontinuité lors du passage de l'état liquide à l'état cristallin. Par contre, pour le malonate d'éthyle, on trouve : au refroidissement le passage de l'état liquide à un état « surrefroidi », sans discontinuité à la température de solidification; c'est à cet état surrefroidi qu'est liée l'apparition de la forte A. D. D. (cet état surrefroidi métastable peut disparaître ($c\ c'$) par une attente prolongée à 200°K). Au réchauffement, on passe de l'état surrefroidi métastable à l'état cristallisé, avec une chute brusque de ε' à la température de transformation vers 189°K.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) R. H. Cole et coll., *Nature*, 172, 1952, p. 212 et *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1767.

(2) Mme Reinisch, *Thèse*, Paris, juin 1957.

(3) K. I. Kamiyoshi et coll., *Sc. Rep. Ritu Japon*, A, 13, n° 5, 1961, p. 320.

(4) Mme M. Freymann, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2061.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interprétation structurale des titrages d'acides polyacryliques*. Note (*) de M. **Serge Combet**, présentée par M. Georges Champetier.

Divers caractères des titrages d'acides polyacryliques sont expliqués sur la base de modifications de configuration de la chaîne.

Lorsqu'en milieu de force ionique 0,5 on titre par la soude une solution d'acide polyacrylique obtenu par fractionnement du polyacide commercial par coacervation par l'acide chlorhydrique [1], on observe une « irrégularité » importante de la courbe de titrage. Vers pH 4, la courbe diverge nettement (branche *anormale*) de sa position présumée d'après un lissage approximatif de l'ensemble du titrage (courbe *principale*). Vers pH 4,4, on observe une croissance spontanée du pH à rapport de neutralisation constant, le point représentatif du titrage se replaçant sur la courbe *principale*. Ce phénomène, confirmé par ailleurs [2], ne se produit pas avec l'acide polyacrylique non fractionné. Pour l'étudier, on peut étudier la variation du pK' apparent en fonction de α [3] : la figure donne l'allure de cette variation, le segment BC correspondant à la branche anormale.

L'interprétation se base sur l'analyse conformationnelle de l'acide polyacrylique [4]. En supposant que l'attaque par l'ion OH^- d'une molécule déjà partiellement ionisée soit guidée par la distribution du potentiel le long de la chaîne, l'état le plus probable à chaque étape est l'espacement maximal des COO^-. Pour $\alpha = 0,25$, deux COO^- sont en moyenne séparés par trois COOH. L'ionisation de nouveaux groupes a alors sans doute lieu au centre de ces séquences (acide isotactique) ou sur l'un des groupes marginaux (acide syndiotactique). La variation d'enthalpie libre est minimisée par transposition de configuration locale. Pour $\alpha = 0,37$, la chaîne se présente sous la forme d'une suite de séquences de configuration alternativement « ionisée » et « non ionisée » et une dernière transposition peut conduite spontanément à la forme totalement « ionisée » à α constant. Le segment AB sur la figure correspond au titrage d'un acide à configuration « non ionisée » et le segment DE à un acide de configuration « ionisée », électrochimiquement différent, à interaction des groupes plus faible comme il ressort de la valeur plus faible de la pente. Pour interpréter la branche *anormale*, il suffit de remarquer que

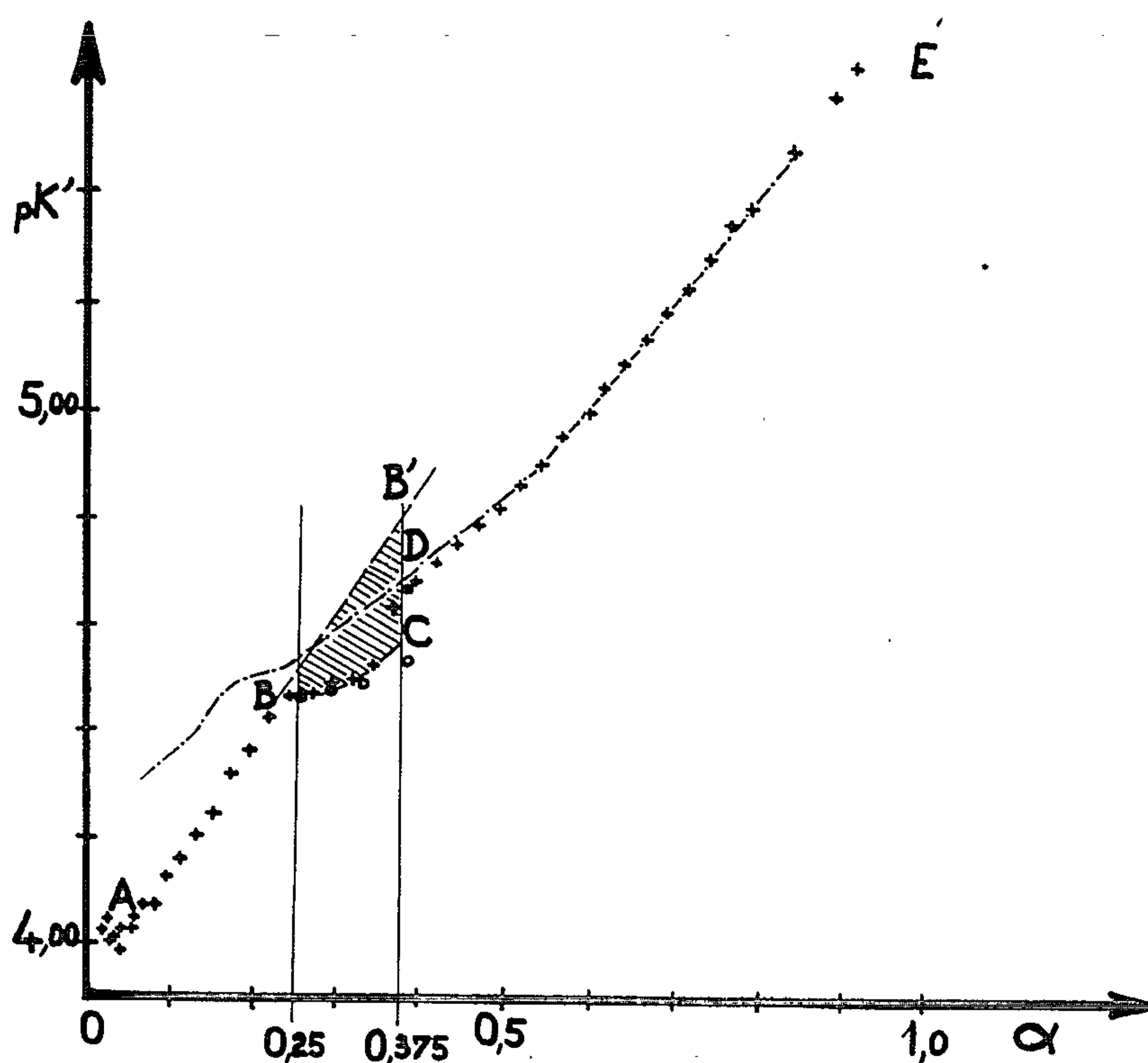
$$pK' = pk' + \frac{0,4343}{KT}\bar{g}... \qquad (1)$$

où k' est la constante intrinsèque apparente des COOH et $\bar{g}_-$ l'enthalpie libre électrostatique partielle par groupe carboxylate. D'où la valeur de l'aire S de la surface hachurée de la figure :

$$S = \frac{0,4343}{KT}\left[\int_{\alpha_B}^{\alpha_C} \bar{g}'_- \, d\alpha - \int_{\alpha_B}^{\alpha_C} \bar{g}_- \, d\alpha\right], \tag{2}$$

où $\bar{g}'_-$ et $\bar{g}_-$ concernent respectivement les conformations « ionisée » et « non ionisée ». Les groupes qui s'ionisent quand α varie de 0,25 à 0,37 étant thermodynamiquement identiques, $\bar{g}_-$ et $\bar{g}'_-$ sont constants et l'équation (2) donne

$$S = \frac{0,4343}{KT}(\alpha_C - \alpha_B)(\bar{g}'_- - \bar{g}_-). \tag{3}$$



L'expression en fonction des énergies mutuelles électrostatiques [4] montre que $(\bar{g}'_- - \bar{g}_-)$ est négatif, en accord avec l'expérience. D'autre part, si $\bar{g}_0$ est l'enthalpie libre électrostatique partielle des groupes COOH, la transposition à α constant supposée en CD s'accompagne d'une variation $d\bar{g}_0$ négative et, en appliquant la loi de Gibbs-Duhem, on a

$$\alpha \, d\bar{g}_- = -(1 - \alpha) \, d\bar{g}_0. \tag{4}$$

L'équation (4) justifie donc la transition expérimentale CD. Enfin le même type de raisonnement appliqué au dosage de retour du polyacrylate par un acide fort conduit à prédire la non-réversibilité du titrage (courbe en tirets de la figure).

En principe, le calcul de l'équation (3) devrait permettre de savoir si l'acide titré est iso- ou syndiotactique. Le calcul rigoureux n'est pas possible mais l'acide est probablement isotactique pour les raisons suivantes. On peut estimer que S est environ 2 à 3 fois plus petit pour une chaîne syndiotactique que pour une chaîne isotactique, c'est-à-dire que l'arc BC est ramené vers BB' de telle sorte qu'il est concevable que dans une solution non fractionnée où l'acide isotactique est en faible proportion, on n'observe pas de « branche anormale » mais seulement une cassure en B. D'autre part, les chaînes isotactiques étant moins solubles en milieu acide que les chaînes syndiotactiques [5], il est probable que le fractionnement par coacervation chlorhydrique se fait *à la fois* selon le poids moléculaire et la tacticité.

La même théorie permet de justifier la position de la cassure dans la variation de pK' avec α obtenue pour d'autres chaînes acryliques [6] : à la force ionique 0,05, il y a cinq voisins sensibles de part et d'autre de chaque COO^- donc $\alpha_B = 0,167$.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) J. Roque, *Diplôme d'Études supérieures*, Montpellier, 1961.

(2) G. Crouzat-Reynes, Communication personnelle.

(3) S. Combet, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2561.

(4) S. Combet, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2759.

(5) E. M. Loebl et J. J. O'Neill, *J. Polym. Sc.*, 45, 1960, p. 538.

(6) J. Bourdais, *Étude des polyélectrolytes en solution* (*Thèse*, Paris, 1958).

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences, 8, rue de l'École Normale, Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Analyse quantitative microcalorimétrique d'un mélange de plutonium 239 et de plutonium 240.* Note (*) de MM. **Pierre Boivinet**, **Édouard Calvet** et **Yves Ozias**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans une Note précédente [1] nous nous sommes attachés à montrer que la détermination des caractéristiques de sources radioactives définies (phosphore 32, soufre 35, iode 131) au moyen du microcalorimètre E. Calvet associait à une grande commodité d'exécution une précision très satisfaisante. Nous avons ultérieurement appliqué la méthode à l'étude quantitative de mélanges, de ces mêmes éléments [2]. L'analyse, dans la présente Note, porte sur un mélange de ^{239}Pu et ^{240}Pu. Ces radioéléments nous ont été fournis sous forme d'oxyde de plutonium (PuO_2), scellé dans des cylindres de platine iridié.

Nous avons vérifié que les termes correctifs dûs aux traces de plutonium 241 et d'américium 241 étaient négligeables dans le cas des échantillons étudiés et nous donnerons ultérieurement une méthode générale de détermination de ces termes correctifs.

Mode opératoire. — Il est le même que celui décrit dans la Note citée : Le cylindre de platine contenant l'oxyde de plutonium est placé dans un tube en acier inoxydable, descendu, après un temps de stabilisation convenable dans la cellule du microcalorimètre.

Principe. — Les périodes des deux plutonium sont trop longues, pour que nous puissions appliquer la méthode que nous avons précédemment exposée [2], le thermogramme donne une droite horizontale, correspondant à une seule équation. La connaissance de la masse totale du mélange nous donne la seconde équation nécessaire.

Les deux plutonium ont des énergies de désintégrations voisines, mais les périodes très différentes (6 580 ans) pour le plutonium 240 et (24 100 ans) pour le plutonium 239. Soient m_1 et m_2 les masses respectives de plutonium 239 et de plutonium 240, m la masse du mélange, W_1 et W_2 leurs puissances respectives, W la puissance totale enregistrée par le microcalorimètre, nous aurons les relations :

$$W_1 + W_2 = W, \quad (1)$$

$$m_1 + m_2 = m. \quad (2)$$

Nous écrirons (1) sous la forme

$$W = \frac{m_1}{M_1} \times 3,7.10^4 (E_1 + E'_1) + \frac{m_2}{M_2} \times 3,7.10^4 (E_2 + E'_2),$$

M_1 et M_2 étant les masses respectives relatives à une activité de 1 μC; calculées à partir des périodes respectives, E_1 et E_2 leurs énergies relatives

au rayonnement α; E'_1 et E'_2 leurs énergies relatives au rayonnement γ. Nous avons négligé volontairement les énergies de leurs descendants, approximation justifiée dans les conditions d'irradiation des échantillons.

$$E_1 = 5{,}142 \text{ MeV} \quad \text{et} \quad E_2 = 5{,}151 \text{ MeV} \quad \text{(moyenne pondérée)},$$
$$E'_1 = 1{,}65 . 10^{-3} \text{ MeV} \quad \text{et} \quad E'_2 = 5 . 10^{-4} \text{ MeV} \quad \text{(moyenne pondérée)}.$$

Les énergies relatives au rayonnement γ sont négligeables devant celles relatives au rayonnement α.

En définitive les relations utilisées seront

$$\text{(3)} \qquad W = (1{,}8910 . 10^{-3} m_1 + 6{,}8990 . 10^{-3} m_2).$$

$$\text{(4)} \qquad m = m_1 + m_2.$$

Les masses sont exprimées en grammes et les puissances en watts.

Précision des résultats. — En combinant (3) et (4) nous pouvons écrire

$$m_1 = \frac{6{,}899 . 10^{-3} m - W}{5{,}008 . 10^{-3}}, \qquad m_2 = \frac{W - 1{,}891 . 10^{-3} m}{5{,}008 . 10^{-3}};$$

les erreurs absolues s'ajoutent, d'où

$$dm_1 = \frac{6{,}8990 . 10^{-3} dm + dW}{5{,}008 . 10^{-3}}, \qquad dm_2 = \frac{dW + 1{,}891 . 10^{-3} dm}{5{,}008 . 10^{-3}};$$

d'où les erreurs relatives

$$\frac{dm_1}{m_1} = \frac{6{,}889 . 10^{-3} dm + dW}{6{,}899 . 10^{-3} m + W}, \qquad \frac{dm_2}{m_2} = \frac{dW + 1{,}891 . 10^{-3} dm}{W + 1{,}891 . 10^{-3} m}.$$

La déviation est mesurée à 0,05 cm près.

Nous avons $dW = 0{,}05\,\sigma$, σ étant exprimée en watts par centimètre.

La pesée est faite au dixième de milligramme donc : $dm = 10^{-4}$ g.

Résultats expérimentaux. — Nous avons effectué les mesures sur quatre échantillons; nous donnons les résultats dans les tableaux ci-dessous :

Numéro des échantillons	Masse totale du mélange (g).	Sensibilité (W/cm).	Déviation (cm).	Masse de plutonium 239 (m_1 g).	Masse de plutonium 240 (m_2 g).	Pourcentage de plutonium 240 dans le mélange.
2....	0,1637	$3{,}61 . 10^{-5}$	9,00	$0{,}1602 \pm 5 . 10^{-4}$	$0{,}0035 \pm 5 . 10^{-4}$	2,14
3....	0,1837	3,61 »	10,10	$0{,}1798 \pm 5$ »	$0{,}0039 \pm 5$ »	2,12
4....	0,4280	5,15 »	16,60	$0{,}4186 \pm 7$ »	$0{,}0094 \pm 7$ »	2,19
5....	0,5255	5,95 »	17,70	$0{,}5140 \pm 7$ »	$0{,}0115 \pm 7$ »	2,19

Les erreurs relatives sont de l'ordre de 0,5 % pour le plutonium 239 et varient de 5 à 10 % pour le plutonium 240.

Pour avoir une bonne précision avec une masse de mélange de l'ordre de 0,5 g la sensibilité de l'appareil doit être environ de $5{,}10^{-5}$ W/cm.

Dans ces conditions la méthode présente un intérêt certain, la précision des mesures paraît supérieure à celle des méthodes usuelles de comptage et comparables dans certains cas à celle donnée par le spectrographe de masse. De plus, cette méthode nous permet d'effectuer la mesure sur l'échantillon brut, les résultats sont indépendants de la forme de l'échantillon et de l'autoabsorption; le temps de manipulation est de l'ordre de 2 h.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) P. Boivinet, E. Calvet, Y. Ozias et H. Roux, *Comptes rendus*, 253, 1960, p. 2944.

(2) Y. Ozias, *Applications de la microcalorimétrie à l'étude des corps radioactifs* (*Thèse de* 3e *Cycle*, novembre 1961).

(3) M. Rothschild, *Nature*, 182, 1958, p. 789-790.

(*Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse du C. N. R. S., 35 bis, rue de Turenne, Marseille, 3e, Bouches-du-Rhône.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude électrochimique de bains de* $MnCl_2$ *dissous dans différents halogénures.* Note (*) de M. **Michel Bruneaux**, Mme **Geneviève Darmois** et M. **Saül Ziolkiewicz**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Nous avons effectué une étude électrochimique de diverses piles du type $^{-}Pt\,(Mn)\,|\,MnCl_2,\ XCl\,|\,C\,(Cl_2)^{+}$; C (Cl_2) est une électrode de graphite saturée de chlore, donc une électrode de référence à chlore. Pt (Mn) est une électrode de platine recouverte de manganèse par électrolyse, de manière à former la chaîne M | Mn^{++} [(1) à (7)]. Le dispositif expérimental employé décrit par ailleurs (8) nous a permis de mettre en évidence la présence d'un eutectique ternaire fondant à 378 ± 3°C pour une composition de 50 mole % de $MnCl_2$, 30 mole % de NaCl et 20 mole % de KCl, par la méthode visuelle et la méthode d'enregistrement des courbes de refroidissement. La valeur de la f. é. m. mesurée par ce dispositif permet de calculer le coefficient d'activité, à une certaine approximation près, par l'emploi de l'équation de Nernst :

$$E = E^{MnCl_2} - \frac{RT}{nF}\,\mathrm{Log}\,a_{MnCl_2} \qquad \text{avec} \quad a_{MnCl_2} = f_{MnCl_2}\,c_{MnCl_2},$$

E est le potentiel d'électrode à la concentration c_{MnCl_2}, $E_0^{MnCl_2}$ le potentiel normal calculé théoriquement par Hamer (1), n le nombre d'électrons entrant en jeu (deux dans le cas présent), F le faraday, a_{MnCl_2} l'activité de $MnCl_2$ et f_{MnCl_2} le coefficient d'activité.

Système étudié.	Fraction molaire de $MnCl_2$.	T (°K).	f_{MnCl_2} par l'étude thermodynamique.	f_{MnCl_2} par l'étude électrochimique.
NaCl-$MnCl_2$	0,55	723	0,345	-
		823	-	$2.10^{-9} \leq f \leq 10^{-8}$
		873	-	$2.10^{-9} \leq f \leq 10^{-8}$
NaCl-KCl-$MnCl_2$	0,50 (eutectique)	650	0,28	-
		673	-	$8.10^{-9} \leq f \leq 2.10^{-8}$
		723	-	$2.10^{-10} \leq f \leq 8.10^{-10}$
KCl-$MnCl_2$	0,50	823	-	$4.10^{-7} \leq f \leq 2.10^{-6}$
		873	-	$4.10^{-7} \leq f \leq 2.10^{-6}$
	0,64	722	0,42	-
		823	-	$10^{-7} \leq f \leq 3.10^{-7}$
		873	-	$10^{-7} \leq f \leq 3.10^{-7}$
	0,34	773	-	$10^{-13} \leq f \leq 3.10^{-13}$
		823	-	$3.10^{-14} \leq f \leq 2.10^{-13}$
	0,3	773	-	$3.10^{-11} \leq f \leq 10^{-10}$
		823	-	$3.10^{-12} \leq f \leq 10^{-11}$

Par ailleurs, une méthode thermodynamique permet de calculer, dans certains cas, le coefficient d'activité à partir des diagrammes de phase [(9) à (13)]. Les résultats sont groupés dans le tableau ci-dessus. Les références bibliographiques auxquelles on a fait appel pour nos calculs sont les suivantes [(2), (15), (18), (19)]. Les valeurs du coefficient d'activité de $MnCl_2$ dans le système $MnCl_2$-KCl-NaCl ont été calculées d'après le diagramme thermique que nous avons étudié.

Les valeurs du coefficient d'activité obtenues par l'étude thermodynamique présentent un gros écart à l'idéalité, tandis que celles calculées à partir de l'étude électrochimique sont extrêmement faibles. Bockris explique ces valeurs aussi faibles par la formation de complexes (3) qui masquent $MnCl_2$ au sein du bain. Le E_0 calculé par Hamer n'est donc plus utilisable dans notre cas.

Flengas et Ingraham (5) qui travaillent sur une pile de concentration, pour des concentrations en $MnCl_2$ de l'ordre de 10^{-3}, ont calculé la constante de dissociation des complexes formés par $MnCl_2$ dans un bain équimoléculaire KCl-NaCl et ont trouvé $K_d = 9{,}61 . 10^{-3}$, ce qui correspond à un complexe assez stable.

Par ailleurs, par cryométrie de $MnCl_2$ dans l'eutectique LiF-KF à 484°C, M. Ziolkiewicz et Mlle Bourlange (16) ont trouvé à dilution infinie, un peu plus de deux particules, alors que M. Seyedi-Isfahani en trouve trois, dans FNa à 1000°.

L'étude de ces piles a permis, connaissant la variation de la f. é. m. en fonction de la température, de déterminer la chaleur de réaction de la cellule à l'aide de la relation

$$\Delta H = -nF\left(E - T\frac{dE}{dT}\right).$$

Les résultats sont les suivants :

Pour $^{-}$Pt (Mn) | $MnCl_2$ (0,5), KCl + NaCl | C $(Cl_2)^+$:

$$\frac{dE}{dT} = -2{,}14 \pm 0{,}04 \text{ mV/°}, \qquad \Delta H = -132 \pm 1 \text{ kcal/mole};$$

Pour $^{-}$Pt (Mn) | $MnCl_2$ (0,55), NaCl | C $(Cl_2)^+$:

$$\frac{dE}{dT} = -1{,}80 \pm 0{,}04 \text{ mV/°}, \qquad \Delta H = -124 \pm 1 \text{ kcal/mole};$$

Pour $^{-}$Pt (Mn) | $MnCl_2$ (0,55), KCl | C $(Cl_2)^+$:

$$\frac{dE}{dT} = -1{,}05 \pm 0{,}02 \text{ mV/°}, \qquad \Delta H = -104 \pm 1 \text{ kcal/mole};$$

Pour $^{-}$Pt (Mn) | $MnCl_2$ (0,34), KCl | C $(Cl_2)^+$:

$$\frac{dE}{dT} = -2{,}45 \pm 0{,}08 \text{ mV/°}, \qquad \Delta H = -132 \pm 1 \text{ kcal/mole};$$

Pour $^{-}$Pt (Mn) | $MnCl_2$ (0,31), KCl | C (Cl_2)$^{+}$:

$$\frac{dE}{dT} = -3,54 \pm 0,08 \text{ mV}/^{\circ}, \qquad \Delta H = -179 \pm 2 \text{ kcal/mole.}$$

Les courbes dE/dT sont déterminées au moyen d'un potentiomètre au 1/10e de millivolt près. La d. d. p. est suivie continuellement au cours du refroidissement qui a lieu à une vitesse adéquate. Calculons également la chaleur de formation de $MnCl_2$ liquide à 650°C [(14), (15)], soit $\Delta H_{MnCl_2} = -94,17$ kcal/mole.

Si l'on compare la valeur trouvée pour l'enthalpie de formation de $MnCl_2$ avec les enthalpies des réactions trouvées pour les différents bains, on constate que, dans tous les cas, la réaction principale n'est pas la formation de $MnCl_2$. Pour Bockris (2) un tel ΔH inclut la chaleur due à la formation de complexes entre les composants du bain.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) HAMER, MALMBERG et RUBIN, *J. Electrochem. Soc.*, 1956, p. 1298.
(2) BOCKRIS, YOUNG, HILLS et INMAN, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 79, n° 11, p. 803-829.
(3) FLENGAS et INGRAHAM, *Canada J. Chem.*, 35, n° 10, 1957, p. 1139-1149.
(4) FLENGAS et INGRAHAM, *Canada J. Chem.*, 36, n° 2, 1958, p. 1662-1667.
(5) FLENGAS et INGRAHAM, *Canada J. Chem.*, 35, n° 11, 1957, p. 1254-1259.
(6) FLENGAS et INGRAHAM, *Canada J. Chem.*, 36, n° 5, 1958, p. 780-788.
(7) FLENGAS et INGRAHAM, *Canada J. Chem.*, 39, n° 4, 1961, p. 773-784.
(8) MARIAGE, *Diplôme d'Études supérieures*, septembre 1961, p. 21-29.
(9) FLOOD, FYKSE et URNES, *Z. Electrochem. Soc.*, 106, p. 264.
(10) HAENDLER, SENNET et WHEELER, *J. Electro. Soc.*, 106, 1959, p. 264.
(11) C. BUESMAN, Report n° O. R. N. L. 2323 Oak Ridge Nat. Labor., 1957.
(12) BENJAMIN CHU et J. J. EGAN, *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 79, n° 11, p. 908-918.
(13) WAGNER, *Thermodynamics of alloys addison Wesley*, Press Cambridge Mass., 1952.
(14) *Handbook Chem. and Phys.*, p. 1807 et suiv.
(15) K. K. KELLY, *United states dept. of the Bureau of mines*, bull. 476.
(16) Mlle BOURLANGE et S. ZIOLKIEWICZ, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2170.
(17) ALI SEYEDI-ISFAHANI, *Thèse*, 27, Paris, 1961.
(18) SANDONNINI et SCARPA, *Atti della Reale Acad. Lincei*, (5), 22, n° 11, 1913, p. 163.
(19) NACHLICHVILI et BERGMAN, *J. Inorg. Chem.*, 9, 1939, p. 6-42.

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude des variations de concentration de l'anolyte et de la solution au cours de la polarisation anodique du cuivre dans l'acide phosphorique.* Note (*) de Mme **Marie-Claude Petit**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une des hypothèses de la théorie du polissage électrolytique du cuivre en solution phosphorique est l'existence d'un phénomène de diffusion dû à un gradient de concentration au voisinage de l'électrode. Par des méthodes chimique et physique, nous essayons de suivre les variations de concentration dans l'anolyte et dans le sein de la solution, au cours même de la polarisation.

Nous utilisons une cellule d'électrolyse à électrodes asymétriques : l'anode, en cuivre électrolytique, est taillée en cône intérieur, l'extérieur étant isolé par du polyéthylène (volume de l'anolyte : 0,6 ml, surface anodique : 1,26 cm^2), la contre-électrode, faiblement polarisable est un cylindre d'acier inoxydable de surface 400 cm^2, l'électrolyte est l'acide orthophosphorique (RP, 87 % en poids). Nous polarisons la cellule d'électrolyse au moyen d'un montage potentiométrique, les variations de la tension V, appliquée aux bornes, sont localisées à l'anode. Dans chaque expérience, la cellule est polarisée 30 mn, avant le prélèvement sous tension, afin que l'équilibre des concentrations soit atteint.

Nous dosons, d'une part, l'acide phosphorique par acidimétrie, les prélèvements sont effectués simultanément dans l'anolyte et dans le corps de la solution. Sur les deux figures, nous représentons les résultats de ces dosages (×) en fonction de la tension V de polarisation de la cellule. Nous constatons : 1° que la concentration en H_3PO_4 varie simultanément dans l'anolyte et dans le bain; 2° que ces variations sont en sens inverse.

D'autre part, nous dosons directement la quantité d'eau dans l'anolyte par la méthode de Karl Fischer [1]. Les résultats, reportés sur la figure 1 (•), sont en accord avec ceux obtenus par ma méthode précédente (×).

Nous avons également mis au point une méthode physique, qui permet de déterminer, sans faire de prélèvement, la variation de concentration de la solution au cours d'une polarisation [2]. La cellule contenant la solution électrolytique aqueuse est placée dans une enceinte étanche thermostatée, un hygromètre électrique mesure la pression partielle de vapeur d'eau, qui, à l'équilibre, est fonction de la concentration de la solution; nous pouvons ainsi tracer la courbe d'étalonnage pour différentes concentrations. Pour chaque mesure, à une tension déterminée, la cellule est polarisée 30 mn; dans ce cas la cathode est sous cloche de verre afin d'éviter que le dégagement d'hydrogène ne perturbe les conditions de l'équilibre dans l'enceinte, entre 0 et 4 V le dégagement d'oxygène est nul

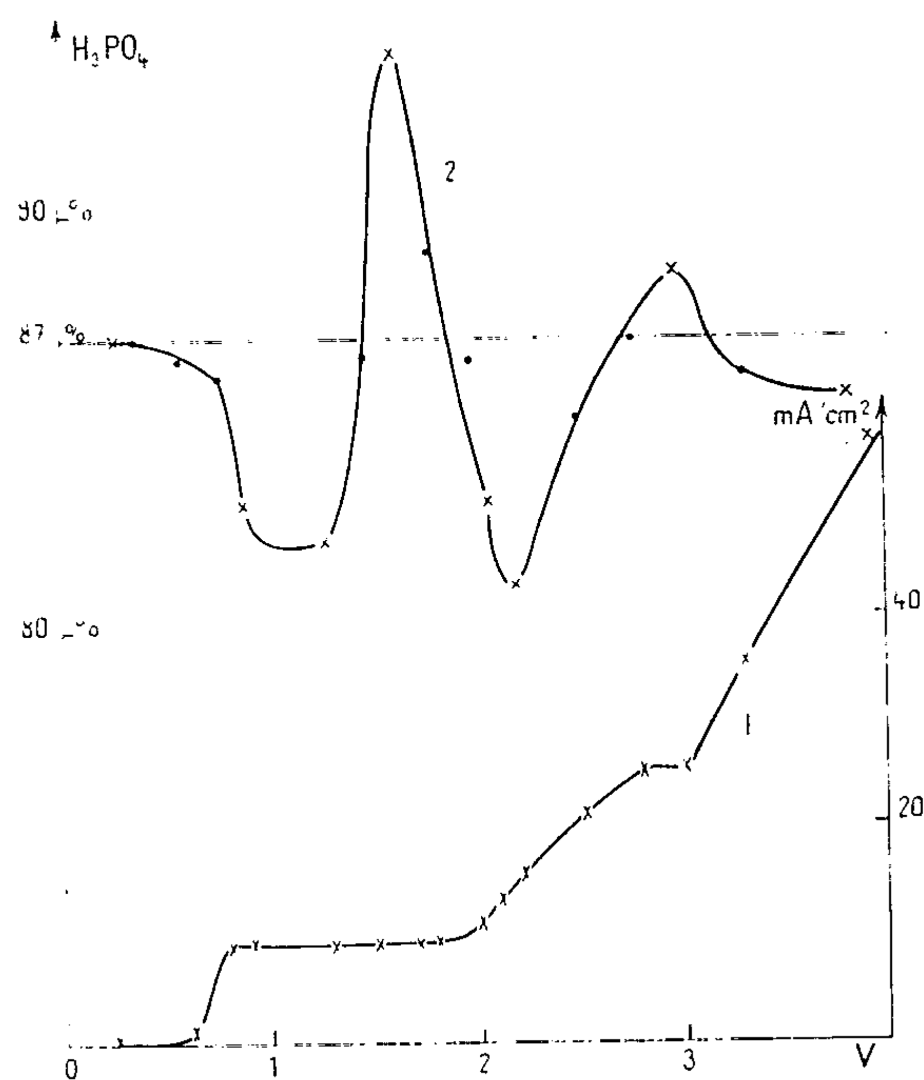


Fig. 1.

1. Courbe de polarisation $I = f(V)$.
2. Courbe de la variation de concentration de l'anolyte en fonction de V :
   Dosage de H_3PO_4 par acidimétrie (×).
   Dosage de l'eau par la méthode de Karl Fischer (•).

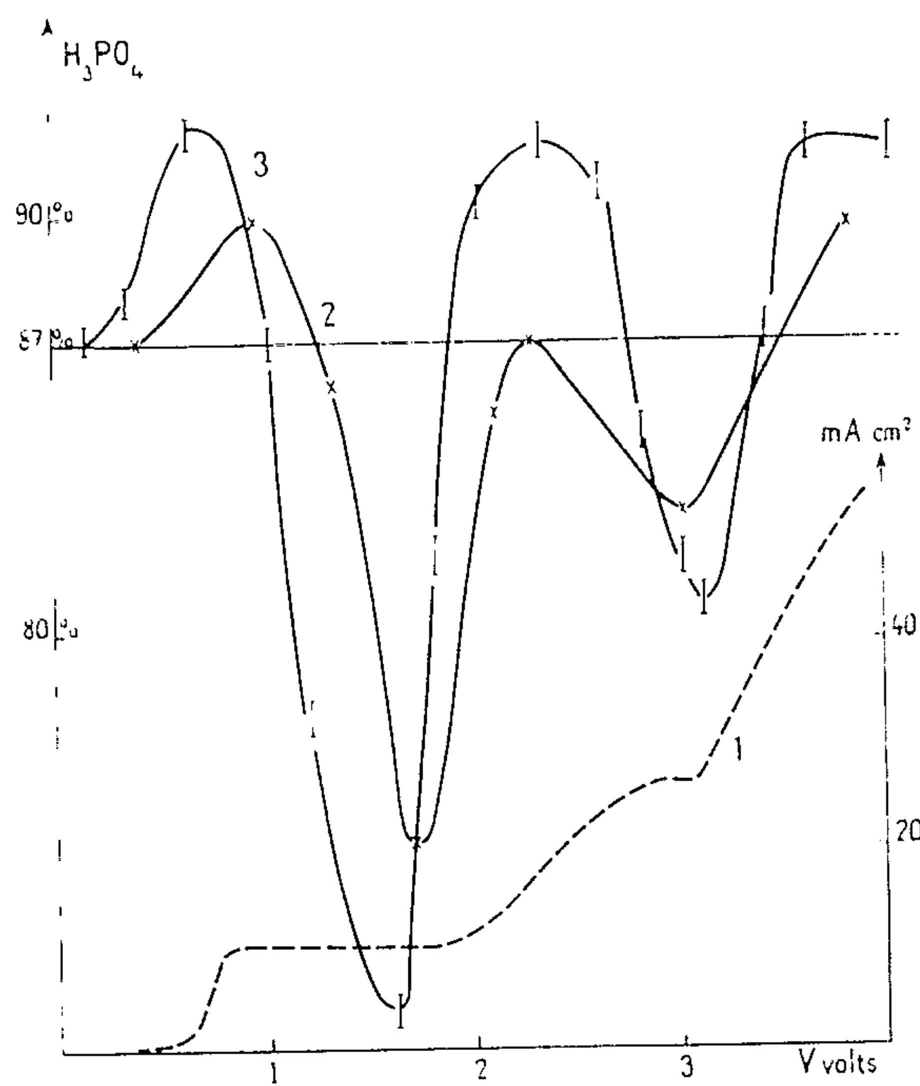


Fig. 2.

1. Courbe de polarisation $I = f(V)$.

Courbes de la variation de concentration de la solution en fonction de V :

2. Dosage de H_3PO_4 par acidimétrie (×).
3. Dosage par mesure de la pression partielle de vapeur d'eau de la solution.

ou faible. Les résultats, reportés sur la figure 2, sont en bon accord avec ceux obtenus par dosage chimique (×).

Les variations de concentration de l'anolyte et de la solution sont étroitement liées d'une part à la courbe de polarisation $I = f(V)$ qui présente un palier de 0,8 à 1,8 V (10 mA/cm²) et un point d'inflexion entre 2,8 et 3 V (26 mA/cm²), d'autre part aux variations de l'état de surface de l'anode que l'observation au microscope permet de détecter : oxydation de 0,5 à 1,5 V, polissage de 1,5 à 1,8 V, gravage de 1,8 à 2,6 V et deuxième zone de polissage de 2,8 à 3 V [(3), (4)].

Nous remarquons que dans les deux régions où l'électrode est oxydée où gravée (0,6 à 1,5 V et 2 à 2,6 V) la concentration de l'anolyte diminue et inversement la concentration de la solution augmente. Par contre dans les deux régions où l'électrode est polie (1,5 à 1,8 V et 2,8 à 3 V) la concentration de l'anolyte augmente : 94 % à 1,7 V et 88,5 % à 3 V; et réciproquement la concentration globale de la solution diminue : 76 % à 1,7 V et 83 % à 3 V. Dès que le dégagement d'oxygène perturbe la zone anodique, la concentration de l'anolyte diminue : 85 % à 4 V et l'ensemble de la solution s'appauvrit en eau, par suite de l'électrolyse de l'eau libre : 92 % à 4 V.

Le phénomène de polissage serait donc contrôlé par la diffusion simultanée d'anions PO_4^{--} déshydratés, accepteurs d'ions métalliques, vers l'anode (*fig.* 1) et d'eau libre vers la solution (*fig.* 2). Ces résultats confirmeraient alors la théorie de C. Wagner (5).

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1) En collaboration avec Mlle M. Garric et F. Taris.

(2) Mme M. C. Petit, *Thèse*, Paris, 1960; *Publ. scient. et techn. Min. Air* N. T. 97.

(3) P.-A. Jacquet, *Atomes* 87, 1953, p. 187.

(4) I. Epelboin, *Métaux et Corrosion*, 376, 1956.

(5) C. Wagner, J. *Electroch. Soc.*, 101, 1954, p. 225.

(*Laboratoire de Physique S.P.C.N. et Électrotechnique, Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Utilisation de la méthode de la double impulsion pour une mesure de la capacité de la couche double.* Note (*) de M. **Max Costa**, présentée par M. Georges Champetier.

Pour étudier la cinétique des processus rapides d'électrode et pour isoler l'effet de la capacité de la couche double on a utilisé la méthode de la double impulsion galvanostatique mise au point par H. Gerischer [1] :

On envoie à travers le système électrochimique deux impulsions galvanostatiques très rapides de valeurs différentes I_1 et I_2 (*fig.* 1). La première sert à charger la capacité de couche double. On donne à I_1 une valeur élevée et la durée t_1 de cette impulsion est très courte (2 à 3 μs). La seconde impulsion de valeur I_2 est l'impulsion d'électrolyse. Sa durée n'a pas d'importance dans le cadre de cette étude.

Soit φ_0 la différence de potentiel aux bornes de la capacité de la couche double. Pendant la durée de la première impulsion, soit t_1, cette différence de potentiel passe de φ_0 à $\varphi_0 + \Delta\varphi$. D'autre part, pour un choix correct du rapport I_1/I_2 on peut avoir : $\Delta\varphi = \eta$ où η est la surtension qui correspond à l'intensité I_2. Cette circonstance se traduit par une tangente horizontale à l'origine de la courbe $\eta = f(t)$ (*fig.* 2).

On peut alors admettre que la portion du courant I_1 utilisé par la réaction faradique est négligeable et écrire

$$(1) \qquad I_1 = C_d \frac{d(\Delta\varphi)}{dt} \quad [2],$$

où C_d représente la capacité de la couche double au potentiel d'équilibre.

De l'équation (1) on tire

$$(2) \qquad C_d = \frac{\int_0^{t_1} I_1\, dt}{\Delta\varphi_{t_1}},$$

où $\Delta\varphi_{t_1}$ représente la variation de potentiel correspondant à la charge $\int_0^{t_1} I_1\, dt$ de la capacité de la couche double, qui peut être calculée à partir de la surface comprise entre la courbe $I = f(t)$ et l'axe des temps (*fig.* 3). $\Delta\varphi_{t_1}$ est mesuré sur la courbe $\eta = f(t)$ (*fig.* 2).

Les résultats rassemblés dans le tableau ci-dessous sont obtenus dans les conditions suivantes :

Électrodes : sphère de cuivre pur (99,90 %) préparée par fusion dans une ampoule sous atmosphère d'hydrogène.

Solutions : préparée avec de l'eau bidistillée et désaérée et des produits « Merck *pro analysi* ». Les concentrations sont : CuCl, 0,01 M; KCN, 0,1 M; KCl, 1,87 M.

Force ionique : 2; température : 30°C.

Toutes les expériences sont précédées d'une pré-électrolyse et effectuées sous atmosphère inerte (N_2). L'immersion de l'électrode d'étude est faite 30 mn avant le début des mesures. Pendant cette période la solution est agitée par le barbotage d'azote. Les valeurs indiquées dans le tableau ci-dessous correspondent à des mesures faites successivement dans le sens des $\Delta\varphi$ croissants puis des $\Delta\varphi$ décroissants. ($\Delta\varphi$ décroissants pour les valeurs marquées par des astérisques).

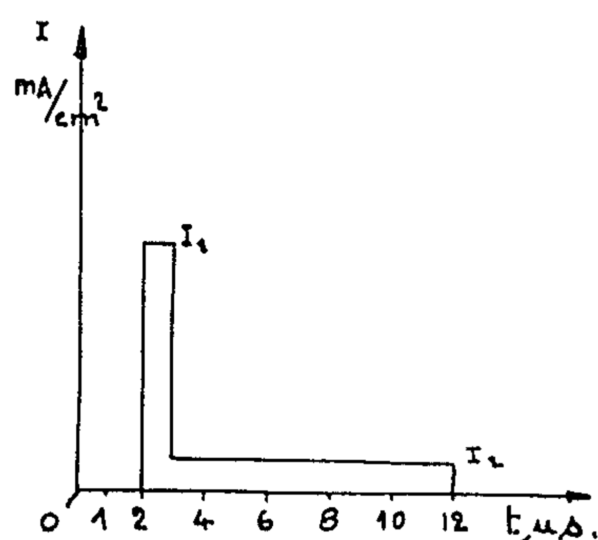


Fig. 1.

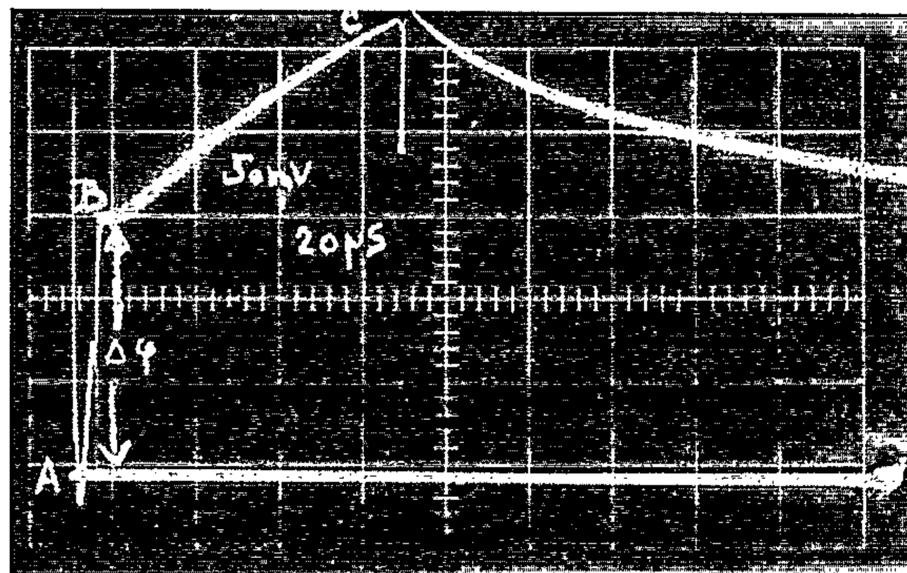


Fig. 2.

Fig. 2. — AB, charge de la capacité; BC, courbe de polarisation.

La durée de la première impulsion est de 6 μs. La polarisation est anodique. La surface de l'électrode vaut 14.10^{-2} cm².

$\Delta\varphi$ (mV).	Q (10^{-9} C).	C (μF).	$\frac{C}{S}$ (μF/cm²).	Valeur moyenne de C_d.
6,9	28	4,05	29	–
15	59,5	3,96	28,3	–
34,5	135	3,90	28	–
*60	232	3,86	27,6	–
79	298	3,76	27	28 ± 1,5 μF/cm²
116	423	3,64	26	–
*145	581	4,0	28,6	–
155	590	3,8	27	–
*170	664	3,9	27,9	–
175	682	3,9	27,9	–

Le calcul d'erreur montre que $\Delta C_d/C_d = 5/100$.

D'autres mesures ont été effectuées avec des valeurs de t_1 variant de 2 à 10 μs et à l'aide d'électrodes de différents diamètres (0,15 à 0,25 cm). Il apparaît ainsi que la durée de la première impulsion n'altère pas la valeur calculée de la capacité de la couche double et que les valeurs trouvées ne dépendent pas du diamètre des électrodes ([3]).

D'autre part, contrairement à l'hypothèse de Gerischer, Delahay ([4]) admet que le transfert débute avant la fin de la première impulsion. Dans

ces conditions, il montre que pour les faibles surtensions la relation entre la surtension mesurée η_m et la surtension réelle η_r est $\eta_m = \eta_r + A t_1^{1/2}$.

L'influence de t_1 sur η_m a donc été étudiée systématiquement (*fig.* 3). Nous voyons que pour $t_1 \leqq 3$ μs la surtension mesurée ne varie pratiquement pas. Dans le système étudié on peut donc admettre que pour $t_1 \leqq 3$ μs la réaction de transfert ne se produit pas d'une manière notable.

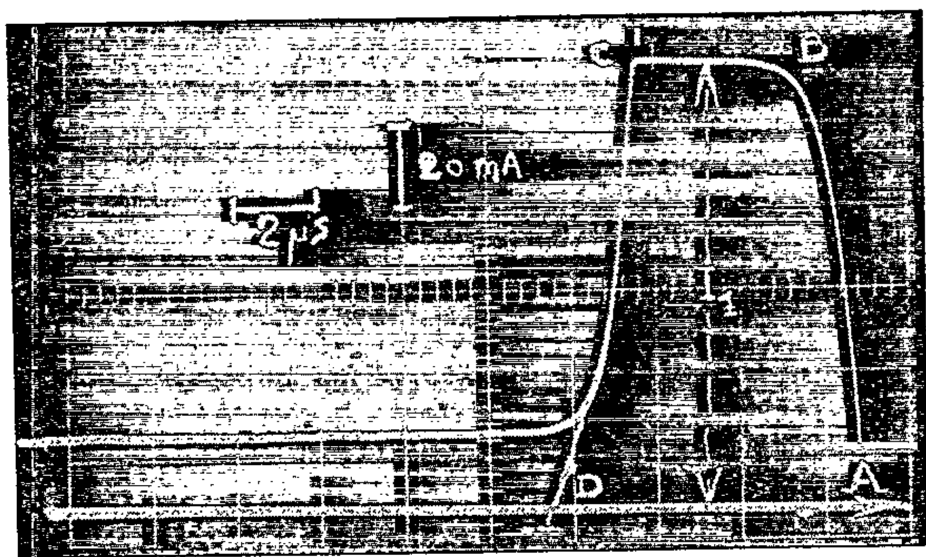


Fig. 3.

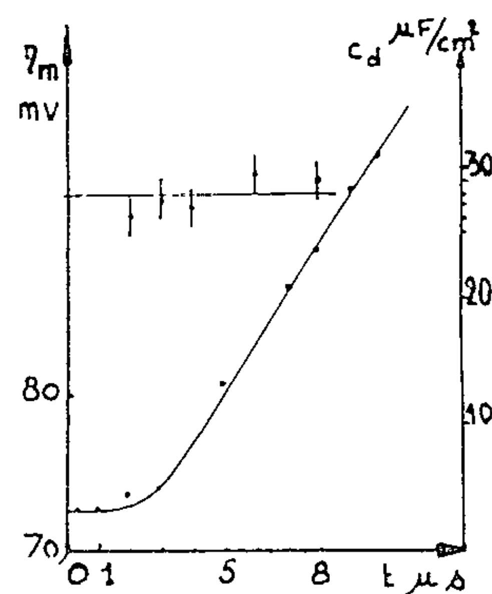


Fig. 4.

Fig. 3. — $ABCD = Q = \int_0^{t_1} I dt$.

Fig. 4. — | $C_d = f(t_1)$; • $\eta_m = f(t_1)$.

Au-delà de $t_1 = 3$ μs la surtension croît; cependant le fait d'avoir trouvé une capacité constante pour des valeurs de t_1 supérieures à 3 μs (*fig.* 4) montre que la fraction du courant I_1 alors consommée par la réaction faradique est négligeable.

Pour conclure, il apparaît que lorsqu'on impose une variation de débit à une électrode, la capacité de cette électrode considérée en régime non stationnaire ne varie pas pendant plusieurs microsecondes. [5] Cette remarque reste valable même lorsque la variation de polarisation qui accompagne la variation de débit est grande ($\eta = 175$ mV).

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) GERISCHER et VIELSTICH, *Z. Phys. Chem.*, 3, nos 1-2, 1955, p. 16-33.

(2) Dans ce calcul on admettra que la valeur de C_d reste constante pendant la durée de la première impulsion.

(3) Ce qui montre qu'il n'existe vraisemblablement pas de grande imprécision sur le calcul de la surface.

(4) DELAHAY, *Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5077-5081.

(5) On confirme ainsi des résultats trouvés par J. CLAVILIER, *Thèse* (non encore publiée).

(Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand, Bellevue.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Texture des aciers inoxydables austénitiques écrouis à basse température.* Note (*) de MM. **Daniel Mugnier** et **Jean Geneste**, transmise par M. Louis Néel.

Les aciers inoxydables, du type 18/10 à bas carbone, subissent, lors de l'écrouissage à basse température, un changement de structure [(1), (2)]. Nous l'avons étudié par diffraction de rayons X, microscopie et microdiffraction électronique, pour un acier (Cr 17,6-Ni 9,8-C 0,03) hypertrempé depuis 1 150°C, puis écroui dans l'azote liquide, sous des contraintes variant de 0 à 170 kg/mm². Dans chaque cas, l'échantillon, d'abord examiné aux rayons X, a été aminçi par polissage électrolytique (méthode de Bollmann), puis étudié par transmission dans un microscope électronique O. P. L.

La diffraction de rayons X montre qu'en même temps que la phase finale martensique d'écrouissage, apparaît une phase hexagonale compacte (*fig.* 1) pour laquelle : $c/a = \sqrt{8/3}$ et $a = 2{,}352$. Ces valeurs sont celles qu'on peut attendre de la transformation c. f. c. → h. c. par glissement de plans $(111)_\gamma$, les distances réticulaires des plans $(111)_\gamma$ et $(0002)_\varepsilon$ étant alors identiques. Elles diffèrent assez notablement de celles signalées par Cina (3) pour des aciers inoxydables traités différemment.

Les microscopies électroniques permettent de préciser le processus d'évolution de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$. La déformation plastique à basse température crée un grand nombre de plans de glissement, par empilement de dislocations (A et B, *fig.* 3). Le long de ces plans de glissement (A, *fig.* 4) se développent des parties sombres ayant l'apparence d'aiguilles (B, *fig.* 4) dont le diamètre peut atteindre plusieurs microns dans des échantillons écrouis à 60 kg/mm². Dans ces « aiguilles », apparaissent des plaquettes, que la microdiffraction électronique permet d'identifier comme étant de la martensite, sensiblement perpendiculairement à la direction des « aiguilles » (A, *fig.* 5). Ces plaquettes se multiplient lorsqu'on augmente le taux de traction, de sorte que l'acier est presque exclusivement composé de phase α (*fig.* 6).

Les taux de traction élevés que nous avons utilisés, à basse température, nous ont permis d'observer des « aiguilles » particulièrement larges et bien développées, sur lesquelles, au contraire de Venables (4), il a été possible d'obtenir des diagrammes de microdiffraction de monocristaux homogènes, hexagonaux compacts (cliché, *fig.* 7 : les plans hexagonaux compacts correspondants aux spots sont indiqués sur la figure 8). Nous avons pu constater que la phase ε a une maille qui n'est pas rigoureusement identique d'une « aiguille » à l'autre. En particulier, sur les diagrammes à symétrie ternaire, les distances de spots sont souvent intermédiaires entre celles

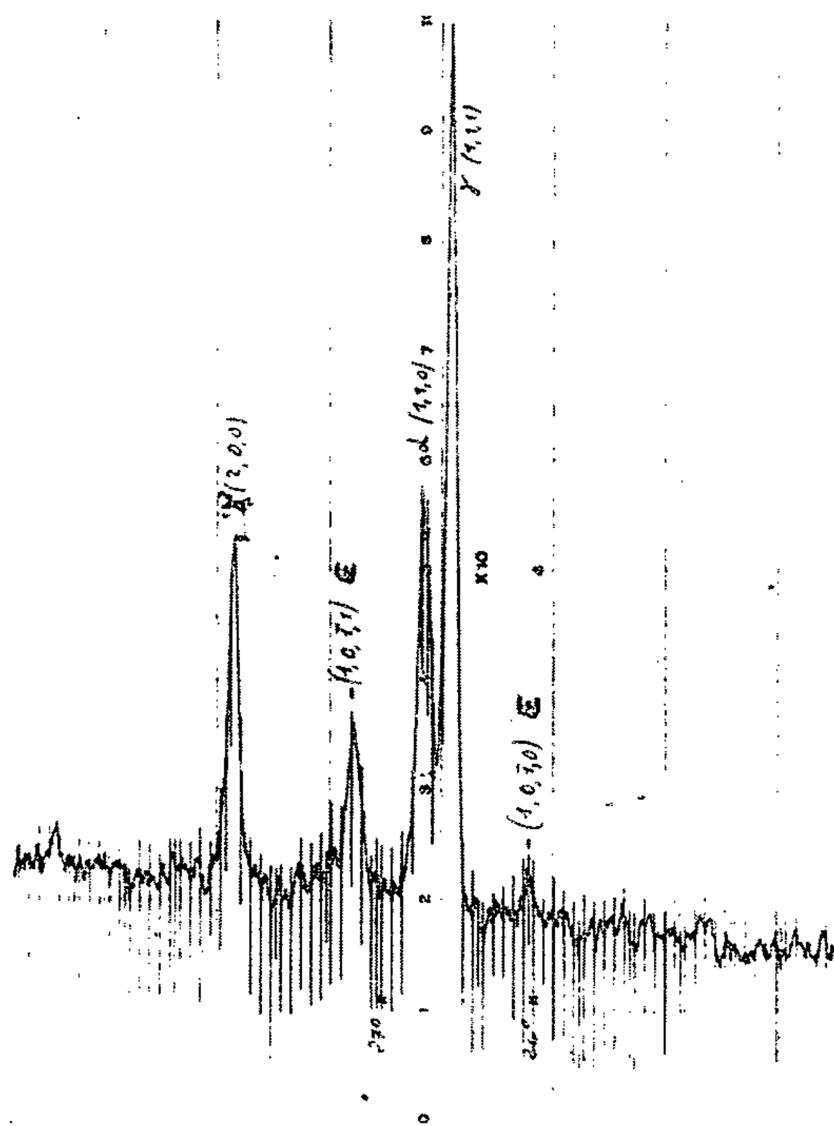


Fig. 1.

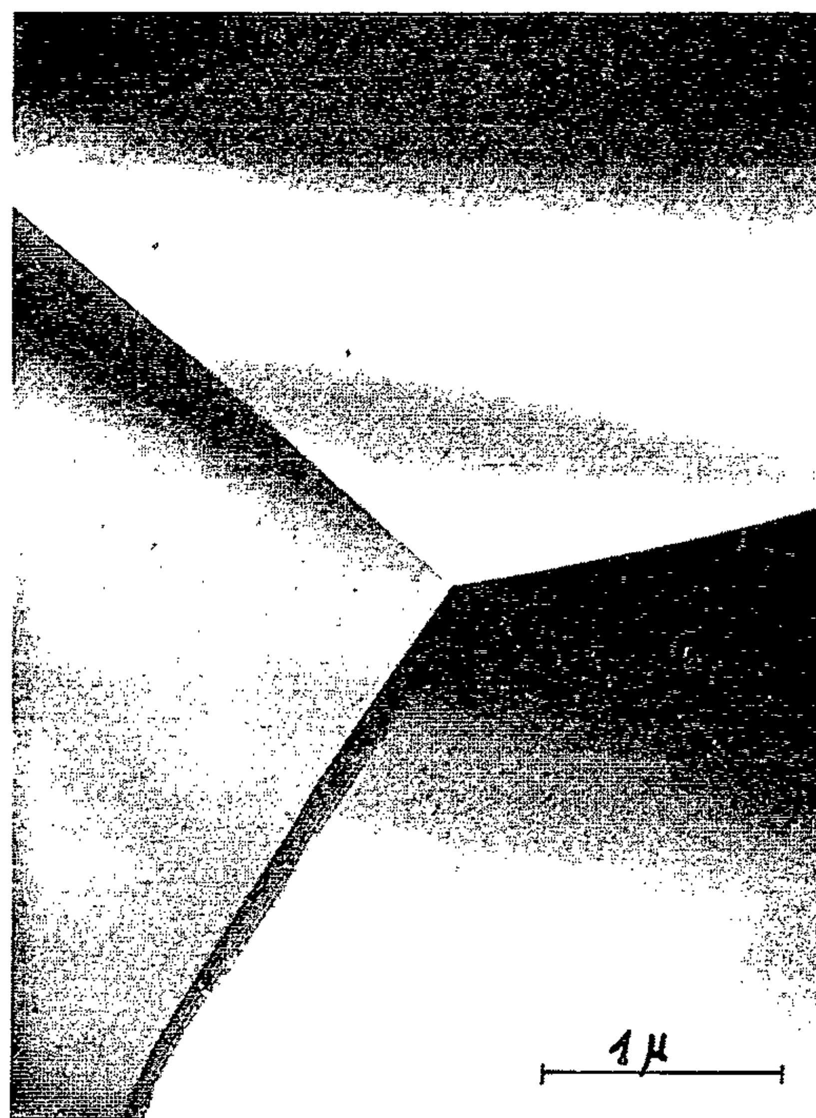


Fig. 2. — Acier hypertrempé, vierge d'écrouissage.



Fig. 3. — Écrouissage à 50 kg/mm².



Fig. 4. — Écrouissage à 50 kg/mm².



Fig. 5. — Écrouissage à 60 kg/mm².



Fig. 6. — Écrouissage à 80 kg/mm².



Fig. 7.

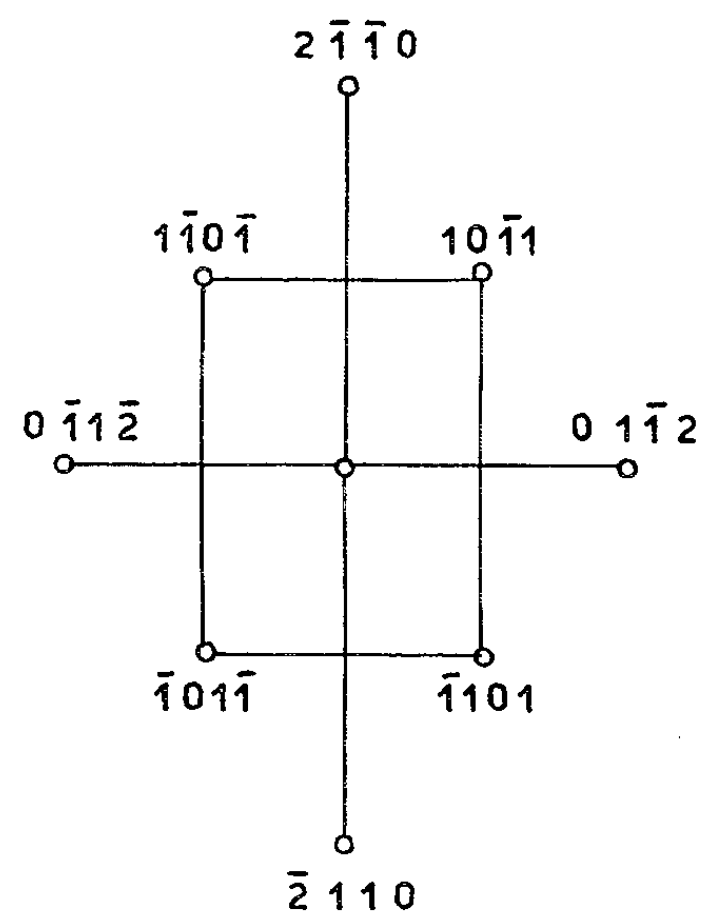


Fig. 8.

calculées à partir de la maille de la phase ε, mesurée aux rayons X, et celles calculées à partir de la maille de la martensite.

C'est donc par glissement, à une transformation progressive de la phase c. f. c. à la phase c. c. qu'on assiste : l'étude aux basses températures permet de voir les détails de l'évolution.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) J. MÉNARD et L. WEIL, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 4160.

(2) J. MÉNARD, *Thèse*, Grenoble, 1961.

(3) CINA, *J. Iron St. Inst.*, 177, 1954, p. 406.

(4) VENABLES, *Phil. Mag.*, 37, 1962, p. 35.

(*Laboratoire de Basses températures C. N. R. S., Université de Grenoble,* et *Société L'Air Liquide.*)

MÉTALLURGIE. — *Sur la possibilité de constituer des alliages laminables de fer-aluminium par diffusion de l'aluminium dans les alliages ferreux.* Note (*) de MM. **Christian Messager** et **Eugène Herzog**, présentée par M. Georges Chaudron.

Au cours d'essais de préparation d'alliages Fe-Al à haute teneur en aluminium (16 à 27 %) par fusion au four haute fréquence, nous avons constaté qu'il est extrêmement difficile de transformer de tels alliages tant par forgeage que par laminage. Pour éviter les difficultés inhérentes à la structure de solidification de ces alliages, nous avons tenté de les constituer par diffusion d'aluminium dans l'acier.

Des échantillons d'acier doux avec ou sans additions de titane, niobium et zirconium sous forme de plaquettes de 10×5 cm (épaisseur : 0,4 mm) ont été recouverts d'une mince couche de zinc et revêtus d'aluminium par immersion dans un bain fondu, maintenu à 675°C. Après 2 à 5 mn d'immersion les plaquettes d'alliages Fe-C et Fe-C-Zr (0,05 % C, 0,8 % Zr) sont vrillées, partiellement dissoutes et présentent un état de surface granuleux.

Les échantillons d'alliages Fe-C-Ti (0,1 % C, 0,6 % Ti) et Fe-C-Nb (0,05 % C, 0,8 % Nb) peuvent être immergés pendant des temps allant jusqu'à 50 mn sans altération de leur forme, ni de leur état de surface.

La figure 1, relative à un acier doux (0,1 % C) immergé 3 mn, montre l'aspect micrographique en coupe de cet alliage, au voisinage de la surface. On constate une précipitation aciculaire dans la couche d'aluminium qui recouvre l'échantillon et une diffusion irrégulière de l'aluminium dans l'alliage fer-carbone.

La figure 2, relative à un acier doux de composition voisine — mais contenant en plus 0,6 % de titane — révèle une diffusion beaucoup plus régulière de l'aluminium dans le métal de base.

Ces deux aspects de la diffusion de l'aluminium permettent d'expliquer les différences de comportement des divers alliages dans le bain d'aluminium. Le titane et le niobium favorisent une diffusion régulière de l'aluminium, évitent les dissolutions localisées et les distorsions dues aux irrégularités de diffusion.

Les échantillons d'acier au titane et d'acier au niobium, immergés 30 mn à 675°C, ont été soumis à des recuits à 1100°C. Les examens micrographiques effectués après ces recuits montrent une diffusion de l'aluminium

Explication des figures.

Fig. 1. — Alliage fer-carbone immergé 3 mn dans un bain d'aluminium à 675°C (G × 250).
Fig. 2. — Alliage fer-carbone-titane immergé 3 mn dans un bain d'aluminium à 675°C (G × 250).
Fig. 3. — Alliage fer-carbone-titane immergé 30 mn à 675°C. Recuit à 1100°C (G × 100).

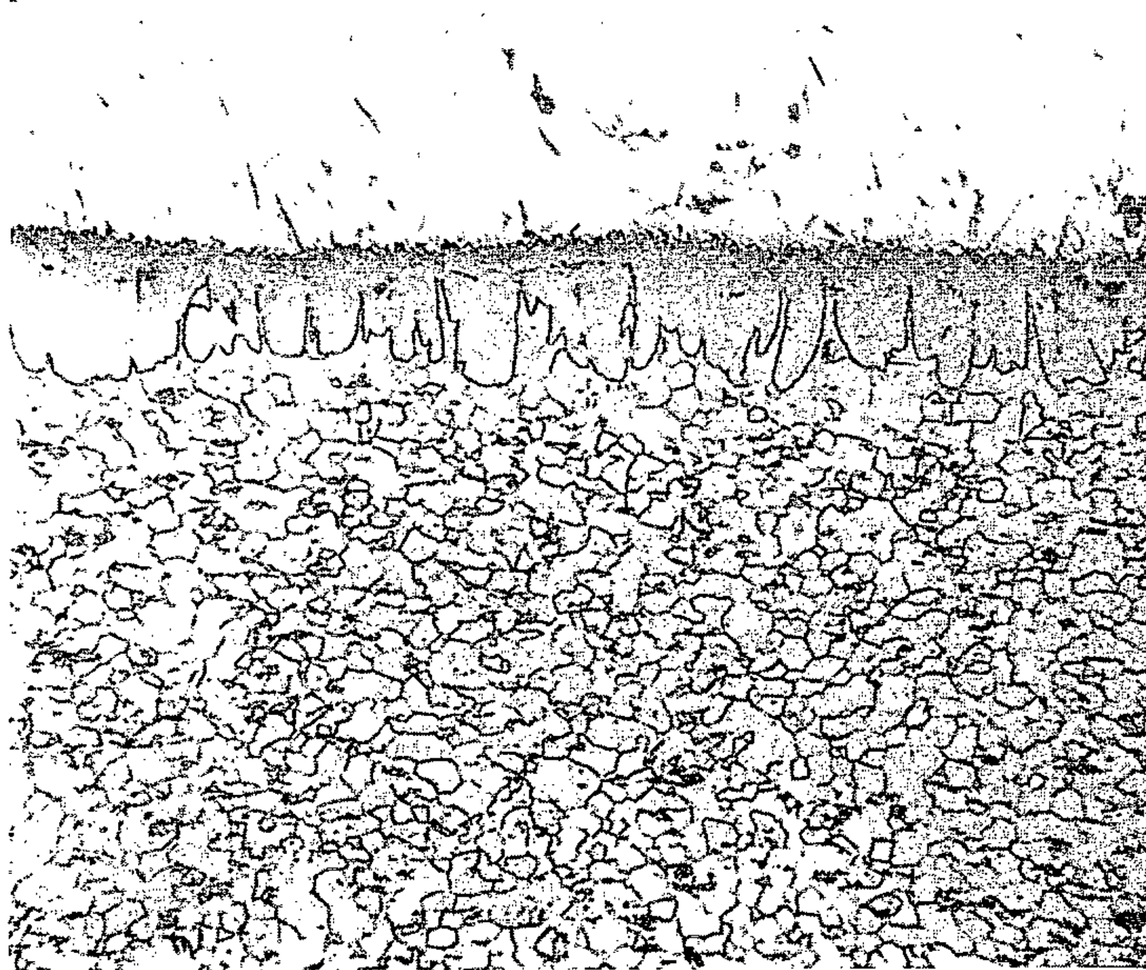


Fig. 1.



Fig. 2.

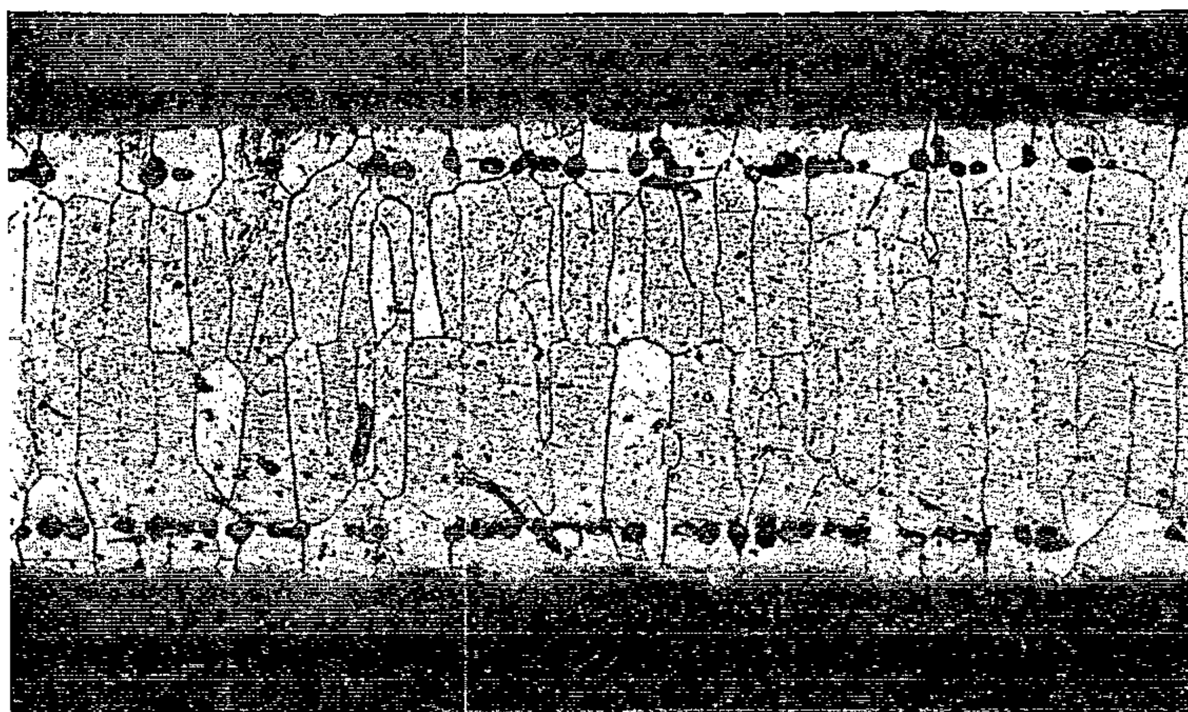
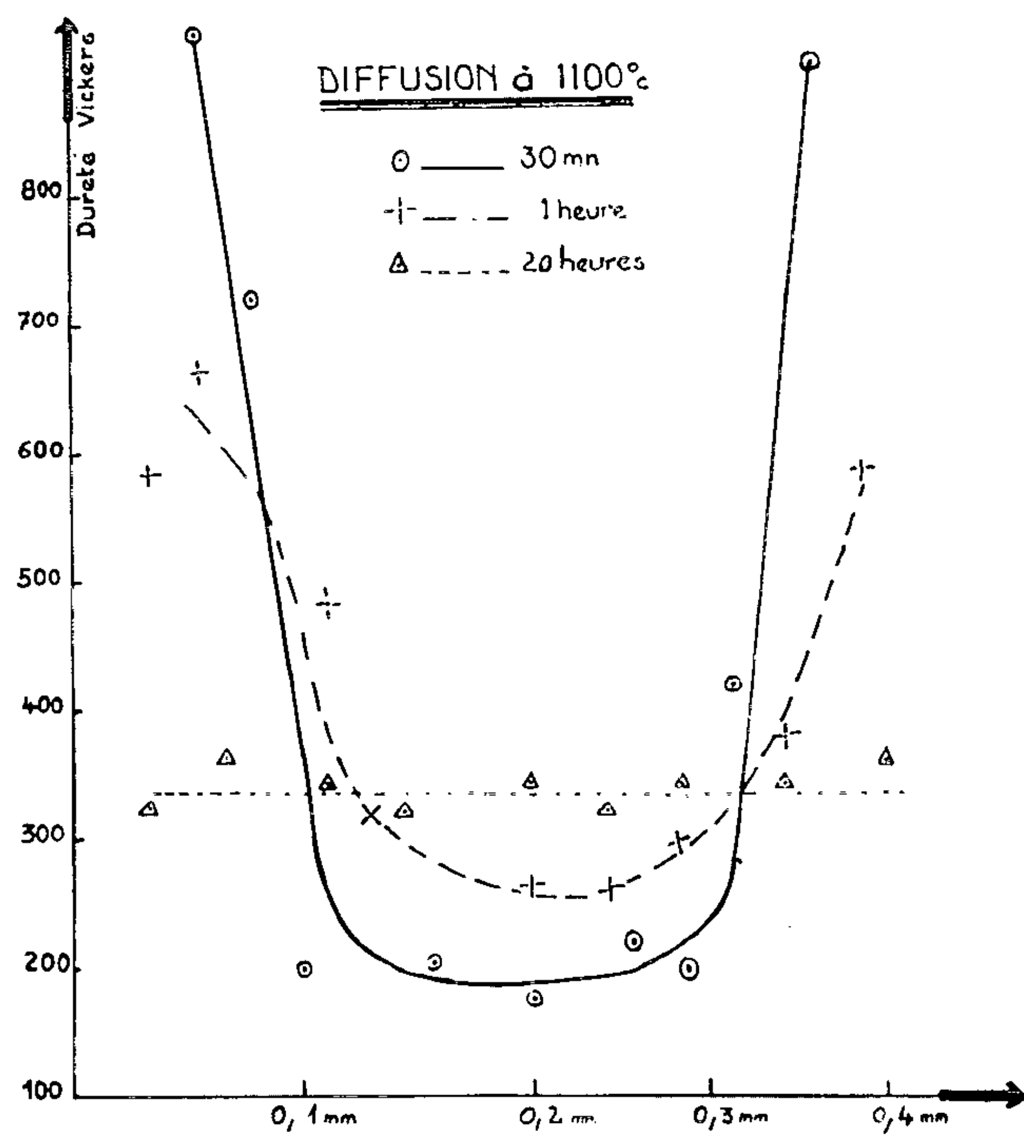


Fig. 3.



DIFFUSION à 1100°c
30 mn
1 heure
20 heures
Dureté Vickers
800
700
600
500
400
300
200
100
0,1 mm
0,2 mm
0,3 mm
0,4 mm

Fig. 4.

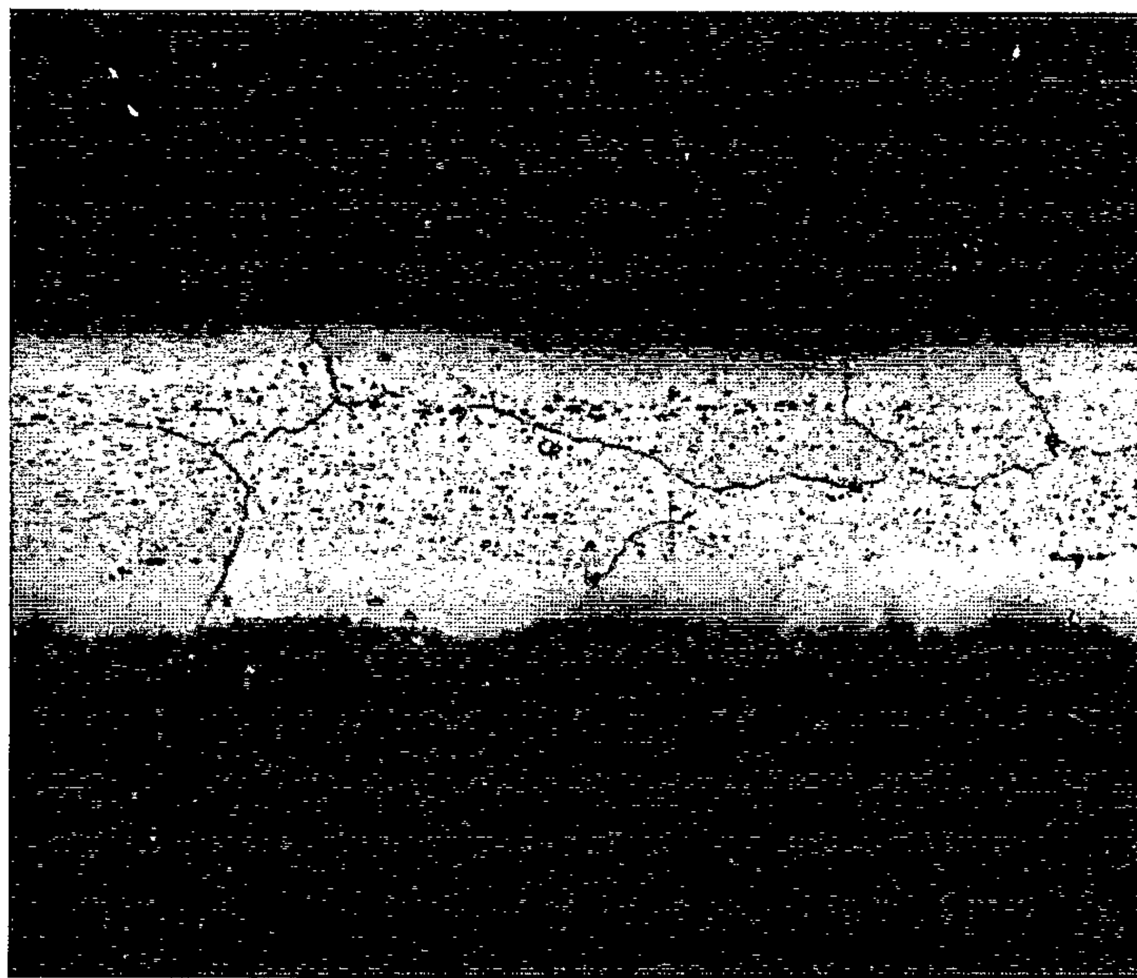


Fig. 5.

Fig. 4. — Alliage de diffusion fer-aluminium-titane à 16 % d'aluminium. Courbes donnant les valeurs de la dureté en fonction de la profondeur après des recuits 30 mn, 1 et 2 h à 1100°C.

Fig. 5. — Alliage de diffusion à 20 % d'aluminium laminé de 0,3 à 0,1 mm à 1000°C. Aspect de la cristallisation.

dans l'acier, par croissance de cristaux basaltiques de phase α (riche en aluminium) au sein de la matrice qui est austénitique à la température de 1100°C.

Après 1 h à 1100°C, les cristaux basaltiques occupent toute l'épaisseur de l'échantillon (*fig.* 3) mais, les mesures de microdureté effectuées à différentes profondeurs montrent qu'il existe un gradient de concentration en aluminium entre la surface et le cœur de l'échantillon (*fig.* 4).

Par contre, après 2 h à 1100°C, aucun gradient de concentration n'est mis en évidence par les mesures de microdureté et l'alliate apparaît comme parfaitement homogène.

Les alliages obtenus par diffusion ont des propriétés de plasticité supérieures à celles des alliages obtenus par fusion. Alors que des alliages obtenus par fusion et titrant plus de 20 % d'aluminium sont fragiles à toute température, des alliages de diffusion titrant 20, 24 et 27 % d'aluminium ont pu être laminés à 1000°C sans difficultés.

Le laminage à chaud provoque la recristallisation de l'alliage et améliore les propriétés mécaniques.

Les propriétés mécaniques d'un alliage de diffusion (*fig.* 5) laminé titrant 24 % d'aluminium sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Température d'essai (°C).	Limite élastique (kg/mm²).	Résistance à la rupture (kg/mm²).	Allongement à la rupture (%).
20	47,7	54,6	1,4
500	44,7	52,4	2,6
600	34,2	42,0	4,8
700	18,8	22,9	15,0

L'examen radiocristallographique effectué sur cet alliage montre l'existence d'une solution solide ordonnée, type Fe-Al, tout à fait identique à celle des alliages obtenus par fusion et ne permet pas d'expliquer les propriétés mécaniques des alliages obtenus par diffusion.

Nous avons montré la possibilité de constituer des alliages contenant des quantités importantes d'aluminium, en faisant diffuser de l'aluminium dans un alliage ferreux. La présence, dans l'alliage ferreux, d'un élément fixateur de carbone très puissant (Ti ou Nb) est nécessaire pour obtenir une diffusion homogène (1).

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) E. HERZOG, C. MESSAGER, J. BELLOT et M. HUGO, Brevet français n° 865.634.

(*Centre de Recherches des Aciéries de Pompey.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Dégradation photochimique des films de polystyrène en présence d'oxygène.* Note (*) de M. **Guy Zaitoun**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude de la dégradation de films de polystyrène après absorption d'une quantité déterminée de lumière monochromatique. La lumière, et plus particulièrement le proche ultraviolet dans ce cas, catalyse énergiquement les réactions avec l'oxygène de l'air pour donner un film résiduaire contenant 4,74 % de cet élément.

Le but du travail exposé ici a été de localiser la bande de longueurs d'ondes ayant l'effet le plus destructif pour des films de polystyrène. La limite inférieure du spectre solaire se situant à 2 950 Å, les longueurs d'ondes inférieures n'ont pas été retenues. La source lumineuse utilisée est une lampe à vapeur de mercure haute pression, dont les diverses raies ont été séparées à l'aide d'un monochromateur. Les échantillons, sous forme de films tendus dans un cadre métallique, sont exposés, dans l'atmosphère ambiante, aux cinq radiations de longueur d'onde : 3 023, 3 662, 4 047, 4 348 et 5 770 Å. L'épaisseur des échantillons varie entre 60 et 80 μ.

L'analyse élémentaire par combustion a permis de déterminer l'efficacité de ces différentes longueurs d'ondes quant à la quantité d'oxygène fixée sur le film résiduaire. Les résultats de ces analyses sont portés ci-après ainsi que la quantité de lumière absorbée dans chacun des cas :

Conditions d'irradiation.	Nombre de photons absorbés.	C %.	H %.	O %
Non irradié	0	92,3	7,7	0
Film exposé à 3 023 Å	$7,07.10^{20}$	88,90	7,27	3,83
» » 3 662	7,23 »	88,18	7,08	4,74
» » 4 047	7,20 »	88,32	7,08	4,60
» » 4 348	6,94 »	89,52	7,26	3,22
» » 5 770	–	90,08	7,50	2,42

Les radiations de 3 662 et 4 047 Å semblent donc particulièrement actives.

Les différents films ont absorbé des quantités de lumière équivalentes, représentant $(7 \pm 0,2).10^{20}$ photons pour 100 mg de substance. La mesure du nombre de photons absorbés a été effectuée par actinométrie à l'oxalate d'uranyle, suivant la méthode de Leighton, Forbes, Brackett et Heidt [(1), (2), (3)]. Cependant, cette méthode n'est pas utilisable pour les longueurs d'ondes supérieures à 5 500 Å.

L'absorption de l'oxygène en fonction de la quantité d'énergie est très rapide jusqu'à $1,95.10^{20}$ photons absorbés. Au-delà, elle croît beaucoup plus lentement et tend à devenir inappréciable pour des valeurs supérieures à celles indiquées ci-dessus.

Nous avons cherché à mettre en évidence les modifications structurales résultant de cette absorption d'oxygène. Il a été possible de déterminer

des indices d'acide. Les films de polystyrène, après exposition, ont été mis en solution toluénique. Les résultats obtenus confirment l'efficacité des radiations déjà citées :

Longueurs d'ondes (Å).	Indices d'acide.	Longueurs d'onde (Å).	Indices d'acide.
3 023	18	4 348	15
3 662	34	5 770	0
4 047	33		

Les spectres infrarouges montrent une large bande d'absorption carboxylique à 5,92 μ. Les groupes —COOH se forment très probablement en bout des chaînes polyvinyliques provenant, soit du polymère initial, soit de chaînes plus courtes de dégradation oxydante formées en cours d'irradiation. Les motifs insaturés terminaux sont effectivement des sites d'attaque privilégiés [(4), (5)].

Nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation d'hydroperoxydes sur les chaînes de polystyrène par méthode iodométrique. D'autre part, l'indice d'hydroxyle (6) est nul dans tous les cas. Le reste de l'oxygène absorbé se fixerait donc sous forme de fonctions éthers ou de fonctions carbonylées. La présence des groupes carbonylés, en particulier, a été mise en évidence par analyse spectrale infrarouge qui montre une très forte absorption correspondant aux groupes $>C=O$. La bande d'absorption présente deux pics remarquables : l'un à 5,80 μ ($>C=O$ aldéhydique), l'autre à 5,88 μ ($>C=O$ cétonique). Ces groupes cétoniques seraient à l'origine de l'intense coloration jaune des films de polystyrène après quelques heures d'exposition (1).

L'ensemble de ces résultats tend à prouver que l'oxygène absorbé par le polystyrène se fixerait uniquement sous forme de fonctions carboxylées, éthers et carbonylées. Les réactions photochimiques mises en jeu sont particulièrement actives pour les longueurs d'ondes de 3 662 et 4 047 Å.

Dans le cas présent, 100 mg de polystyrène, exposés à la radiation monochromatique de 3 662 Å et ayant absorbé $7,23.10^{20}$ photons, renferment 4,74 % d'oxygène : 40 % de ce dernier sont engagés dans des fonctions carboxylées et 60 % contribuent à la formation d'autres groupes parmi lesquels les fonctions carbonylées ont été mises en évidence.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) F. B. BRACKETT et G. S. FORBES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 4449.
(2) G. S. FORBES et L. J. HEIDT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 2363.
(3) W. G. LEIGHTON et G. S. FORBES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 3139.
(4) L. A. MATHESON et R. F. BOYER, *Ind. Eng. Chem.*, 44, 1952, p. 867.
(5) G. S. WHITBY, *Trans. Faraday Soc.*, 32, 1956, p. 315.
(6) R. HAUSCHILD, K. SINGER et J. PETIT, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 768.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., Section Peintures et Vernis, 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur les équilibres* $U\text{-}H_2\text{-}UH_3$ *et* $U\text{-}D_2\text{-}UD_3$ *et sur les vitesses de décomposition de* UH_3 *et* UD_3. Note (*) de MM. **Michel Destriau** et **Jocelyn Sériot**, présentée par M. Paul Pascal.

Les mesures des pressions d'équilibre pour les équilibres $U\text{-}H_2\text{-}UH_3$ et $U\text{-}D_2\text{-}UD_3$ donnent les chaleurs de formation de UH_3 et UD_3. Les mesures des vitesses de dissociation de ces deux composés donnent les chaleurs d'activation; la valeur de celle trouvée pour la dissociation de UH_3 est plus grande que celle trouvée pour la dissociation de UD_3.

Nous avons étudié :

1° les équilibres hétérogènes $U + 3/2\ H_2 \rightleftharpoons \underset{\text{solide}}{UH_3}$ et $U + 3/2\ D_2 \rightleftharpoons \underset{\text{solide}}{UD_3}$;

2° les vitesses de décomposition de l'hydrure UH_3 et du deutérure UD_3.

On utilise une masse de 1,04 g d'uranium naturel, contenu dans une ampoule en pyrex, chauffée dans un four électrique dont la température est contrôlée par un couple platine-platine rhodié. Le vide (30.10^{-3} mm de Hg) est celui réalisé par une pompe à palettes. L'hydrogène ou le deutérium, suivant le cas, est introduit dans l'ampoule et dans l'appareillage communiquant avec elle, sous la pression de 760 mm de mercure. Le volume total de l'ampoule et de l'appareillage est tel que le métal soit en excès. Si donc la réaction d'hydrogénation est totale, la pression devient nulle et, réciproquement, si la déshydrogénation est totale, la pression est égale à 760 mm.

Initialement le métal est du métal massif qui réagit lentement, même quand on élève la température à 200°C. Le composé UH_3 produit par lente hydrogénation de ce métal massif est lui-même décomposé par chauffage à 500°C. Le métal massif hydrogéné et déshydrogéné trois fois de cette manière est finalement réduit en poudre. Il réagit ensuite beaucoup plus vite et de façon reproductible. En outre, ce mode opératoire élimine l'azote et la vapeur d'eau contenus dans l'hydrogène; il suffit pour cela de faire le vide après hydrogénation totale du métal.

1. Pour l'équilibre $U\text{-}H_2\text{-}UH_3$, la constante d'équilibre est $k = p_{H_2}^{-3/2}$, p_{H_2} étant la pression d'équilibre. Nous avons donc mesuré cette pression de 243 à 412°C. De l'équation bien connue :

$$\frac{d}{dT}\operatorname{Log} k = \frac{\Delta H}{RT^2},$$

nous tirons par intégration en remplaçant k par sa valeur :

$$\log p = \frac{A}{T} + B,$$

représenté graphiquement dans la figure 1, savoir ici :

$$\log p_{\mathrm{mm}} = -\frac{4\,255}{T} + 9{,}08$$

équation analogue à celles déjà proposées (1), donnant

$$\Delta H = -29{,}1 \pm 0{,}3 \text{ kcal} \qquad \text{(réaction exothermique)}.$$

valeur voisine de celle déjà trouvée par voie calorimétrique à la température ambiante, — 30,3 kcal (2).

On voit aussi que la pression d'équilibre, pratiquement nulle au voisinage de 190°C, devient égale à 760 mm à 415°C.

De même pour l'équilibre U-D_2-UD_3, nous avons mesuré les pressions d'équilibre de 284 à 453°C. Nous avons (*fig.* 1) :

$$\log p_{\mathrm{mm}} = -\frac{4\,401}{T} + 9{,}01 \qquad \text{et} \qquad \Delta H = -30{,}1 \pm 0{,}3 \text{ kcal}.$$

valeur voisine de celle déjà trouvée par voie calorimétrique, — 31,0 (2).

La pression d'équilibre nulle au voisinage de 210°C devient égale à 760 mm à 445°C.

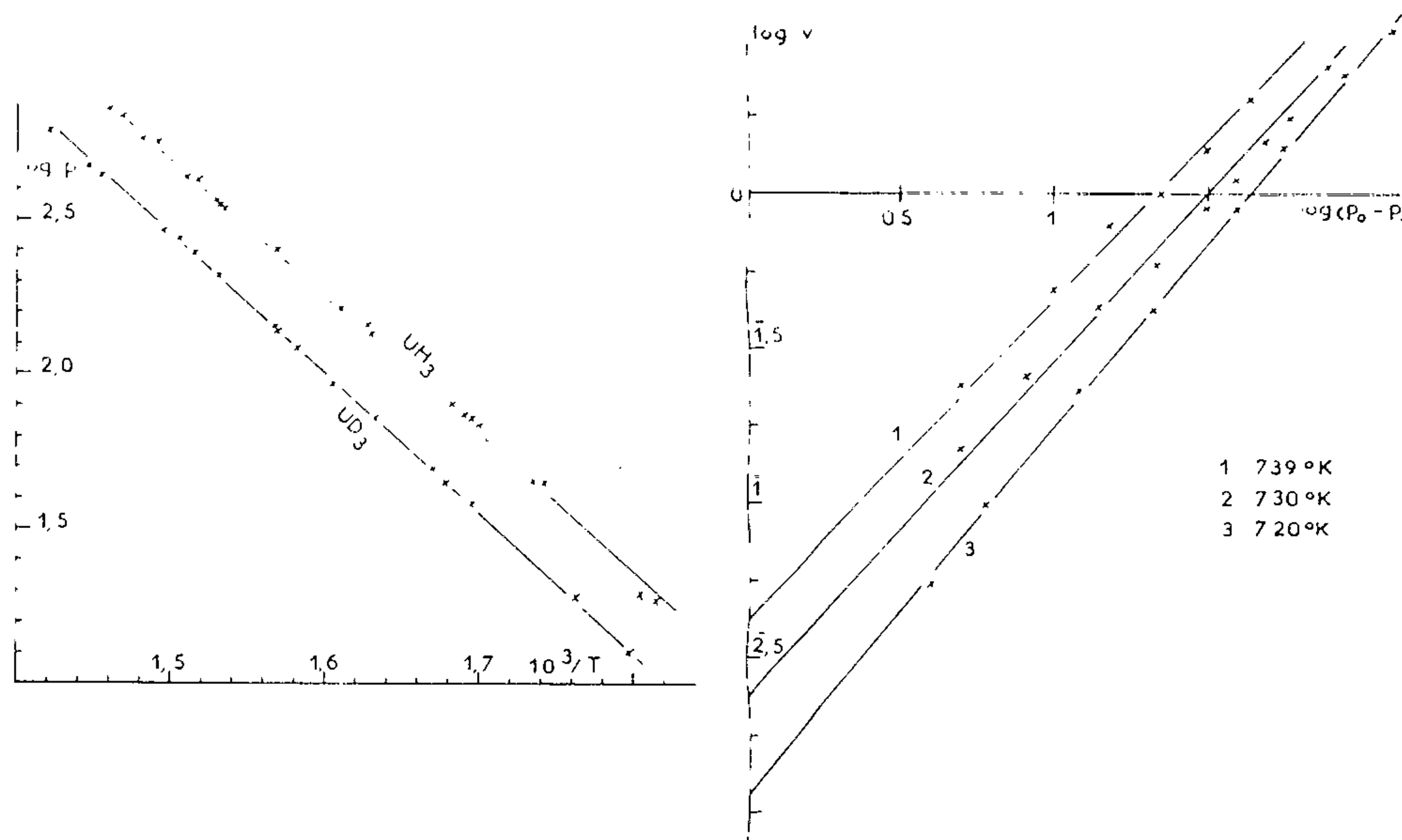


Fig. 1. Fig. 2.

2. Nous avons mesuré la vitesse de décomposition de l'hydrure UH_3 à température suffisante pour que la décomposition soit totale avec la masse de métal utilisée, savoir à 720, 730 et 739°K. Le four est chauffé à la température voulue, puis l'ampoule contenant l'uranium est mise en communication avec un manomètre. La décomposition commençant avant cette mise en communication, on ne peut connaître les variations de pression, donc la vitesse $v = dp/dt$ depuis le début de la réaction.

Si l'on écrit pour une température donnée une loi du type :

$$v = k(p_0 - p)^n p_0 = \text{pression finale} = 760 \text{ mm},$$

la représentation de log v en fonction de log $(p_0 - p)$ (*fig.* 2), donne comme ordre de la réaction $n = 1,1$. Ensuite, en comparant les valeurs de k pour des températures différentes, nous avons, pour la chaleur d'activation, la valeur E = 69,6 kcal, qui peut être considérée comme la chaleur d'activation pour la décomposition de UH_3 dans la mesure où la vitesse de réaction dans le sens opposé peut être négligée.

On a donné pour la formation de UH_3, E = 1,8 kcal [3], chiffre voisin de celui, 1,9, que nous avons nous-mêmes déduit des mesures citées en référence [4] du nombre d'atomes-grammes de H fixés par centimètre carré d'uranium et par minute, à 150 et 200°C, températures où la réaction est totale dans le sens de la formation de UH_3. La différence entre 69,6 et 1,8 est nettement supérieure à la valeur théorique, 29,1, qui est celle de la chaleur de réaction, ce qui paraît indiquer que la valeur de 69,6 kcal est trop élevée.

En opérant de même avec le deutérium, on trouve $n = 1,0$ et E = 42,9 kcal pour la décomposition du deutériure UD_3.

En résumé, la dissociation de UD_3 se produit à température plus élevée que celle de UH_3. Les chaleurs de réaction sont assez peu différentes. Par contre, bien que les chaleurs d'activation pour la dissociation ne soient pas connues individuellement avec une bonne précision, il paraît acquis que celle pour la dissociation de UH_3 est plus grande que celle pour la dissociation de UD_3.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) G. G. Libowitz et T. R. P. Gibb, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 793.
(2) B. M. Abraham et H. E. Flotow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1446.
(3) W. M. Albrecht et M. W. Mallett, *J. Electrochem. Soc.*, 103, 1956, p. 404 et 105, 1958, p. 610.
(4) J. E. Burke et C. S. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2500.

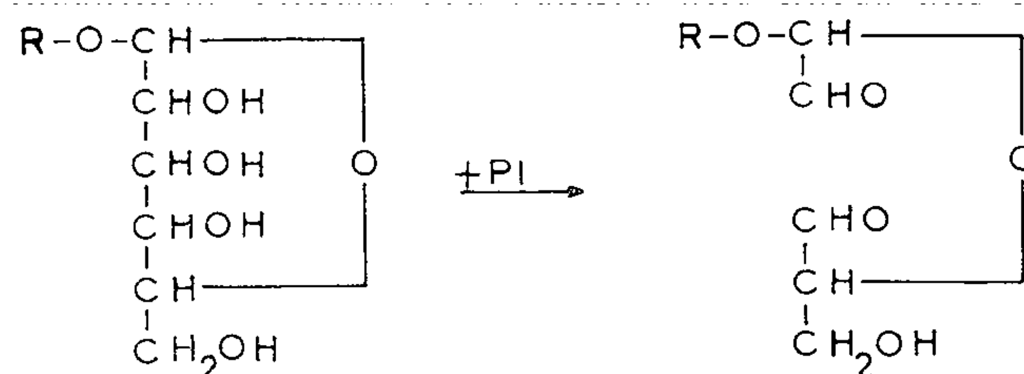
(*Institut d'Études nucléaires
et Laboratoire de Chimie générale, Alger.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude de la structure des polyaldéhydes obtenus par oxydation de quelques osides au moyen de l'acide periodique.* Note (*) de MM. **Michel Guernet** et **Alberto Jurado Soler**, présentée par M. René Fabre.

Les polyaldéhydes résultant de l'oxydation des osides par l'acide periodique ont été obtenus à l'état cristallisé. L'étude du spectre infrarouge, l'estimation du nombre de groupements aldéhydes libres et de leur poids moléculaire permet d'envisager une structure cyclique résultant de l'hydratation des fonctions aldéhydes. Quelques constantes physiques de ces composés ont été déterminées.

L'oxydation des méthylpyranosides, diholosides réducteurs ou non réducteurs et des galactosides du saccharose par l'acide periodique (PI) en excès donne naissance à des polyaldéhydes dont l'étude a été entreprise depuis une quinzaine d'années. De nombreux auteurs et en particulier Hurd (1) et collaborateurs ont proposé pour ces composés plusieurs structures cycliques possibles. Toutes ces études ont porté sur l'identification des produits résultant de l'action de divers réactifs sur la solution aqueuse des polyaldéhydes.

Réaction I :



La désionisation des produits d'oxydation, en présence d'un excès de PI, par l'utilisation systématique des résines échangeuses d'ions à caractère fortement basique du type ammonium quaternaire (amberlite I. R. A. 400 sous forme acétate), permet l'obtention de ces polyaldéhydes cristallisés avec un rendement de l'ordre de 85 %.

Par cette technique, ont été préparés les dialdéhydes issus des α et β méthyl-D-glucopyranosides, le trialdéhyde du mélibiose, le tétraldéhyde du lactose et du saccharose, l'hexaldéhyde du raffinose et l'octoaldéhyde du stachyose.

La détermination cryoscopique en solution aqueuse du poids moléculaire de ces composés préalablement désséchés sous vide phosphorique a montré la présence de 1 à 4 mol d'eau par molécule de polyaldéhyde.

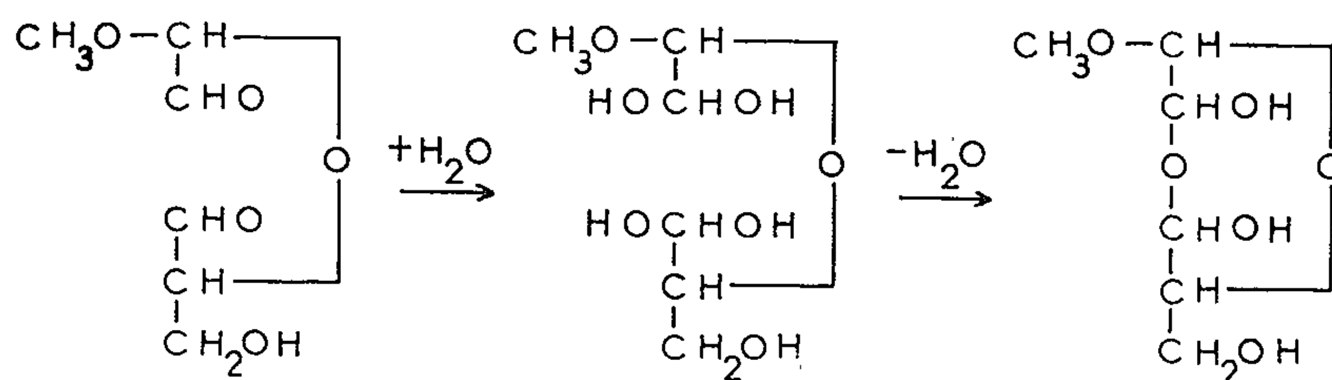
La réaction de Schiff à la fuchsine bisulfitée ne révèle pas l'existence en quantité notable de groupements aldéhydes libres dans les produits étudiés sauf pour le trialdéhyde du mélibiose.

L'étude des spectres infrarouges confirme ce fait puisque sauf dans le cas du trialdéhyde du mélibiose on ne constate aucune absorption pour les fréquences voisines de 1700 cm^{-1}, fréquences pour lesquelles les groupements carbonyles donnent une intense absorption. Au contraire, les spectres de tous ces composés présentent une large bande pour la fréquence de 3 500 cm^{-1} indiquant l'existence de groupements hydroxyles liés par des ponts d'hydrogène.

Produits étudiés.	Poids moléculaire calculé.	Poids moléculaire trouvé.	Molécules d'eau.	Fonctions aldéhydes libres (Schiff).	Point de fusion (°C).	Pouvoir rotatoire $[\alpha]_J$ (°).
Dialdéhyde de l'α-méthyl-D-glucoside	180	172	1	0,01	71	+124,8
Dialdéhyde du β-méthyl-D-glucoside	180	175	1	0,01	90	−116,3
Trialdéhyde mélibiose	226	236	2	1,01	128	+ 67,7
Tétraldéhyde lactose	272	276	3	0,05	125	− 39,8
Tétraldéhyde saccharose	344	342	2	0,02	162	+ 11,3
Hexaldéhyde raffinose	492	482	3	0,09	159	+ 52,5
Octoaldéhyde stachyose	640	652	4	0,40	188	+ 81,3

A l'examen de ces résultats il est légitime d'admettre que le dialdéhyde formé au cours de l'oxydation du méthylglucopyranoside (réaction I) donne un composé transitoire par hydratation de ses deux fonctions aldéhydes. Ce composé instable se cyclise par réaction des deux fonctions hydrate d'aldéhyde entre elles avec élimination d'une molécule d'eau. Il en résulte un composé à structure *p*-dioxane (réaction II).

Réaction II :



Si l'on considère que le saccharose et ses galactosides sont formés par l'enchaînement de *n* unités correspondant chacune à un hexose, on peut admettre un mécanisme de réaction du même type. Chacune de ces unités réagit d'une manière très voisine à celle qui a été proposée pour le méthylglucopyranoside. Il en résulte pour chacun de ces polyaldéhydes une structure cyclique correspondant à l'enchaînement de *n* unités de dialdéhyde cyclisé.

Cette interprétation s'applique aussi à la fraction non réductrice des diholosides réducteurs (lactose, mélibiose). L'unité réductrice, au contraire,

qui s'oxyde comme si elle possédait une structure linéaire, donne un mono ou dialdéhyde ne pouvant réagir d'une manière comparable.

Dans le cas du lactose la fraction glucose donne naissance à un dialdéhyde à 3 atomes de carbone (type aldéhyde malonique) dont les deux fonctions carbonylées s'hydratent. Le composé est stabilisé par formation de ponts d'hydrogène et par la présence de l'atome d'oxygène lié au carbone α.

Dans le cas du mélibiose, la fraction correspondant au glucose lié en 6 ne contient qu'une seule fonction aldéhyde (type acétaldéhyde) dont l'hydrate est labile puisqu'il n'existe aucune possibilité de stabilisation par formation de ponts d'hydrogène.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) C. D. Hurd, J. P. Barker, R. P. Holysz et W. H. Saunders, *J. Org. Chem.*, 18, 1953, p. 186.

(*Laboratoire de Chimie analytique, Faculté de Pharmacie, Paris*, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Distinction par spectrographie infrarouge, des sels doubles et des complexes contenant le groupe* NO_2. Note (*) de Mlle **Marcelle Le Postollec**, présentée par M. Marcel Delépine.

La chimie des complexes minéraux est une chimie d'ions. En solution, les sels doubles ont les propriétés qui résultent de l'addition des propriétés de leurs constituants; les complexes ayant au contraire des propriétés nouvelles. Dans les deux cas, les formules et les structures cristallines peuvent faire penser à une coordination.

L'étude du spectre d'absorption infrarouge des solutions des sels de NO_2 permet de distinguer entre les sels doubles et les complexes d'après les valeurs des fréquences ν_s et ν_a de l'ion NO_2 : si ce groupe est à l'état ionique, $\nu_s = 1325$ cm^{-1} et $\nu_a = 1250$ cm^{-1}; si, au contraire, l'ion NO_2 est coordonné : ν_s varie peu, mais ν_a augmente au-dessus de 1400 cm^{-1} ainsi que nous l'avons montré (1).

L'eau étant relativement transparente dans la région 1200-1500 cm^{-1}, nous avons pu étudier le spectre d'absorption infrarouge de différentes solutions de nitrites. Nous avons utilisé un spectrophotomètre Perkin-Elmer à double faisceau modèle n° 221. L'épaisseur des cuves contenant la solution à étudier et l'eau distillée compensatrice était déterminée à l'aide d'un anneau intercalaire de mica entre deux lames de fluorine. Les nombres d'onde observés (en cm^{-1}) sont les suivants :

	ν_a.	ν_s.
KNO_2	1225	1320
$Ba(NO_2)_2.H_2O$	1230	1320
$Ba(NO_2)_4K_2$	1230	1320
$Ca(NO_2)_3K$	1230	1320
$Pb(NO_2)_4K_2$	1230	1320
$Cu(NO_2)_4K_2$	1240	1360
$Ni(NO_2)_6K_4$	1230	1330
$Na_2[Pd(NO_2)_4]$	1425	1320
$Na_3[Co(NO_2)_6]$	1420	1315
$Na_3[Ir(NO_2)_6]$	1420	1320
$Na_3[Rh(NO_2)_6]$	1415	1320

La bande correspondant à ν_a est forte, celle correspondant à ν_s est moyenne. On voit que le composé $Ba(NO_2)_4K_2$ a un spectre à peu près semblable à celui de ses deux constituants. Les composés que donne le potassium avec Ca, Pb, Cu, Ni doivent être regardés comme des sels doubles. Par contre, les quatre derniers composés sont de véritables complexes de coordination.

Tandis que les complexes ont à l'état solide des spectres bien résolus (1), il n'en est pas de même pour les sels doubles, comme le montrent les résultats suivants :

Fréquences	δ_s.	ν_a.	ν_s.
$Ba(NO_2)_4K_2$	815	1 250-1 280	1 325
$Ca(NO_2)_3K$	835-850	1 250-1 290	1 355-1 368
$Cd(NO_2)_4K_2$	855	1 200-1 250	1 350
$Pb(NO_2)_4K_2$	812-840-845	1 250	1 320-1 390
$Cu(NO_2)_4Na_2$	815	1 340	1 360
$Ni(NO_2)_6K_4$	812-835	1 315	1 350

Les dédoublements observés sont probablement explicables par la structure cristalline, ainsi qu'on l'a montré dans le cas du composé de nickel (1).

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) M. Le Postollec et J.-P. Mathieu, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1800.

(*Laboratoire de Recherches physiques, Sorbonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des réactions à l'état solide conduisant au chromite cuivrique.* Note (*) de MM. **Henri Charcosset**, **Pierre Turlier** et **Yves Trambouze**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'analyse thermique différentielle, l'analyse chimique et la diffraction des rayons X nous ont permis de mettre en évidence, lors de la réaction à l'état solide entre l'oxyde de cuivre et l'oxyde chromique amorphe, la formation de chromate de cuivre sous l'influence de l'oxygène excédentaire de l'oxyde de chrome. Ce chromate se décompose ensuite en chromite cuivrique.

La seule étude que nous ayons trouvée dans la littérature relative à la réaction à l'état solide :



$$Cr_2O_3 + CuO = CuCr_2O_4$$

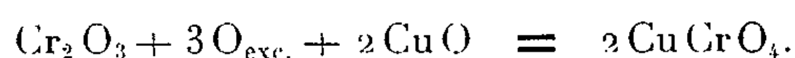
a été effectuée par Kittel ([1]). Cet auteur a montré, par magnétochimie, que la réaction commence à 700°C et n'est complète qu'à haute température. Nous avons repris ces travaux en faisant varier les propriétés texturales de l'oxyde de chrome et en suivant la réaction par analyse thermique différentielle, analyse chimique et diffraction des rayons X.

Nous avons préparé deux oxydes de chrome. L'un, bien cristallisé, par décomposition de bichromate d'ammonium et chauffage ultérieur de 24 h à 650°, l'autre, amorphe, par précipitation à l'ammoniaque à partir d'une solution de nitrate de chrome (Kohlschütter) ([2]). Les surfaces spécifiques des deux oxydes sont respectivement de 20 et 230 m^2/g. L'oxyde cuivrique est obtenu par précipitation de l'hydroxyde et déshydratation à 110°C. Sa surface spécifique est de 62 m^2/g.

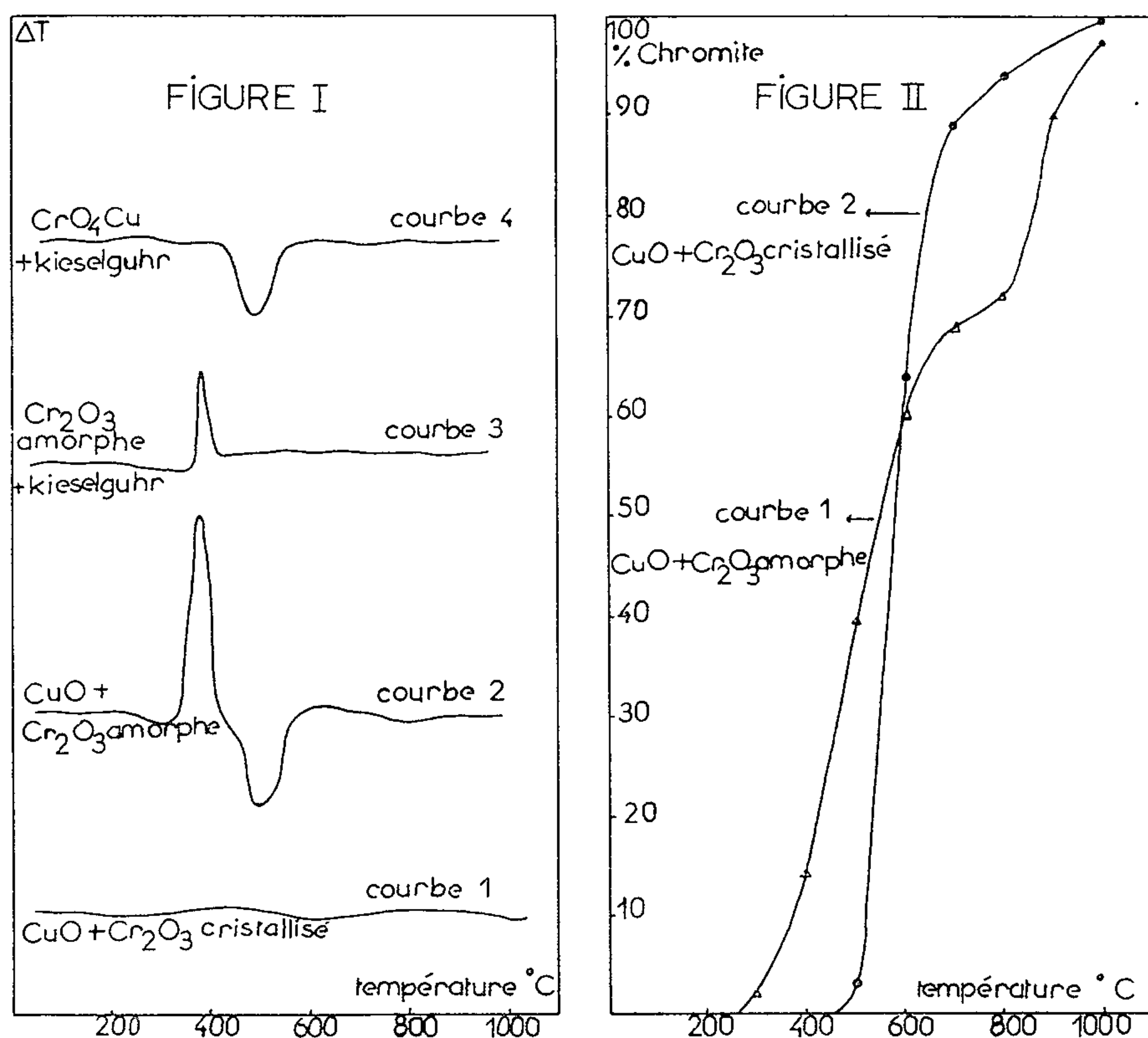
Le mélange stœchiométrique des deux oxydes cuivrique et chromique a d'abord été étudié par analyse thermique différentielle en montée linéaire de 10° par minute. La figure 1 donne les courbes obtenues avec des oxydes de textures différentes.

La courbe 1 est relative au mélange oxyde cuivrique-oxyde chromique bien cristallisé. Aucun effet thermique n'est décelable alors que la diffraction des rayons X montre que le mélange est entièrement transformé en chromite à 1 000°C. La courbe 2 représente l'évolution du mélange oxyde cuivrique-oxyde chromique amorphe. On relève deux pics : le premier, exothermique, correspond à la cristallisation de l'oxyde de chrome comme l'ont montré Bhattacharyva et Ramachandran ([3]); le second, endothermique, ne semble pas avoir été signalé. Il est certainement lié à la présence de l'oxyde de cuivre, car comme le montre la courbe 3, il n'apparaît pas si l'on chauffe un mélange d'oxyde chromique amorphe et de kieselguhr. Il est intéressant de remarquer sur cette courbe que l'amplitude du pic de cristallisation est nettement plus faible que celle observée sur la courbe 2 alors que la proportion d'oxyde de chrome dans les deux mélanges, pris en quantités égales, est strictement la même. Cela nous conduit à admettre que l'effet

exothermique de la courbe 2 doit être la résultante de deux phénomènes : la cristallisation de l'oxyde chromique amorphe et sa combinaison avec l'oxyde cuivrique, ce qui est une conséquence de l'effet Hedvall. Cependant, cette réaction ne peut être la formation du chromite de cuivre puisque la courbe 1 montre que ce composé se forme sans effet thermique apparent. Cela nous a amené à envisager la formation de chromate de cuivre sous l'effet de l'oxygène excédentaire ($O_{exc.}$) présent dans l'oxyde de chrome amorphe et selon la réaction

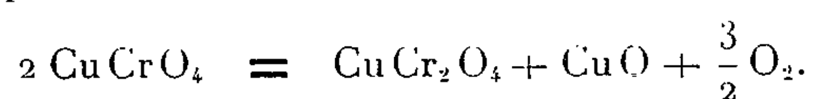


$$Cr_2O_3 + 3\,O_{exc.} + 2\,CuO \;=\; 2\,CuCrO_4.$$



Nous avons vérifié la présence de chromate par colorimétrie et trouvé qu'à 425°C, 15,3 % de l'oxyde de chrome se trouvent sous forme oxydée. Enfin, l'étude par analyse thermique différentielle du mélange kieselguhr-chromate de cuivre préparé par la méthode de Briggs ([4]) nous a donné la courbe 4 de la figure 1, c'est-à-dire une décomposition endothermique vers 500°C.

Nous pouvons alors expliquer la courbe 2 obtenue avec l'oxyde chromique amorphe. Dans une première étape, il y a simultanément cristallisation de l'oxyde de chrome et formation de chromate de cuivre vers 375°, puis, vers 500°C, décomposition du chromate et formation du chromite selon



$$2\,CuCrO_4 \;=\; CuCr_2O_4 + CuO + \frac{3}{2}O_2.$$

Nous avons d'ailleurs vérifié que cette dernière étape se traduit effectivement par une perte de poids.

Nous avons ensuite entrepris l'étude de la réaction avec les deux mélanges précédents en les chauffant pendant 24 h à température constante. La quantité d'oxyde de cuivre combiné est déterminée par une analyse chimique conduite de la façon suivante. L'oxyde cuivrique qui n'a pas réagi et le peu de chromate qui a pu se former au cours de ces chauffages lents, sont extraits par une solution d'acide chlorhydrique et le cuivre dosé par électrolyse. Le résidu de l'attaque est pesé, puis repris par une solution de bromate de potassium qui dissout l'oxyde de chrome libre; une nouvelle pesée donne la quantité de cet oxyde et celle de chromite formé dans le mélange.

Les résultats obtenus sont donnés dans la figure 2 où la courbe 1 est relative à la combinaison de l'oxyde cuivrique avec l'oxyde chromique amorphe et la courbe 2 avec l'oxyde cristallisé. On remarque que la réaction démarre à température relativement basse puisque 15 % d'oxyde de cuivre ont réagi dès 400° dans le premier cas, et dès 520°C dans le deuxième. De plus, la courbe 1 présente une anomalie à partir de 600°C, que nous pouvons expliquer de la façon suivante.

Tout d'abord, l'oxyde chromique amorphe, plus réactif, réagit dès 400° et l'on a simultanément formation et décomposition du chromate ainsi que cristallisation de l'oxyde chromique non combiné. Celui-ci est moins actif que l'oxyde cristallisé préparé par décomposition du bichromate, ce qui explique le ralentissement observé vers 600°.

Enfin, au-dessus de 800°C, nous avons pu montrer par la diffraction des rayons X, qu'il se forme du chromite cuivreux $Cu_2Cr_2O_4$ conformément aux conclusions d'une étude de Stroupe (5) sur le catalyseur d'Adkins.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) H. Kittel, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 222, 1935, p. 1.
(2) H. W. Kohlschutter, *Z. Phys. Chem.*, 170 A, 1934, p. 306.
(3) S. K. Bhattacharyva et V. S. Ramachandran, *Advances in Catalysis*, 9, 1957, p. 114.
(4) S. H. Briggs, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 56, 1908, p. 246.
(5) J. D. Stroupe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 569.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S., Lyon-Villeurbanne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'ester et l'acide bromomaléique.* Note (*) de M. **Henry Gault**, Mme **Emmanuel Gordon** et Mlle **Nicole Boivin**, présentée par M. Marcel Delépine.

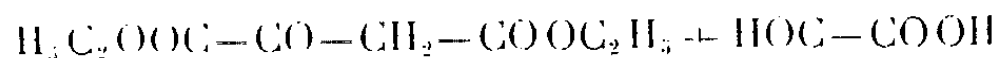
Les auteurs exposent la suite des réactions qui les ont conduits à l'ester monobromomaléique par condensation initiale de l'acide glyoxylique ou de son ester éthylique avec l'ester oxalacétique.

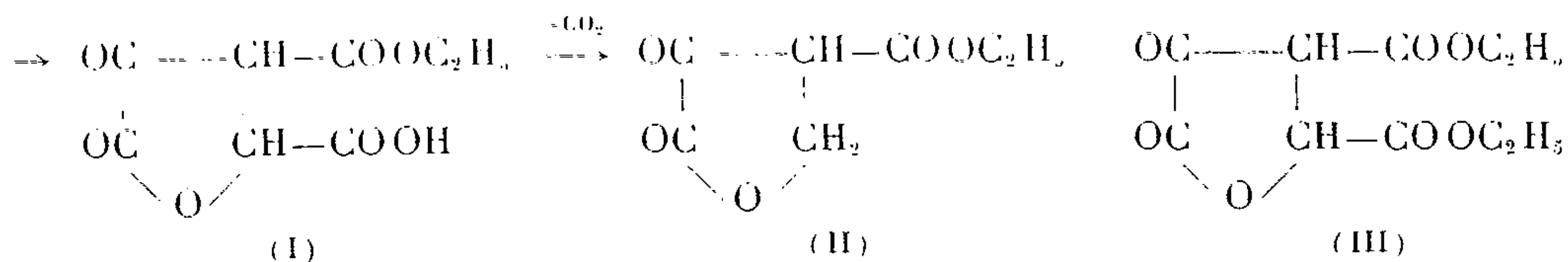
E. D. Bergmann et I. Shahak ont fait paraître récemment [1] un important Mémoire relatif à l'obtention, entre un grand nombre d'autres composés fluorés, de l'acide fluorofumarique, par condensation du glyoxylate de butyle avec l'ester oxalfluoracétique, et hydrolyse simultanée de l'ester cétofluorobutyrolactone-carboxylique intermédiairement formé. Nous sommes ainsi amenés à faire connaître, à notre tour, un travail dont nous avions, pour diverses raisons, retardé la publication et qui fait suite à nos recherches sur les condensations aldéhydiques d'esters β-cétoniques.

Ce travail a trait à l'obtention, par la réaction *initiale* de condensation de l'ester ou de l'acide glyoxylique avec l'ester oxalacétique, d'une part de l'ester bromomaléique, d'autre part de butyrolactones substituées.

Il est intéressant de noter que E. D. Bergmann et I. Shahak ont obtenu, par un processus analogue au nôtre, l'ester et l'acide fluorofumariques, c'est-à-dire la forme *trans*, alors qu'au cours des recherches qui font l'objet de cette Note, c'est l'isomère *cis* qui se forme, ce qui peut être attribué à la différence entre les effets stériques du brome et du fluor.

Condensation de l'acide glyoxylique avec l'ester oxalacétique. — L'acide glyoxylique, sous forme de sel de potassium, est condensé avec l'énolate oxalacétique de potassium. La condensation est effectuée dans les conditions opératoires habituelles [2]. Le produit sirupeux obtenu se décompose par simple distillation sous vide, avec perte de gaz carbonique, en conduisant à l'ester cétobutyrolactone-carboxylique F 108° (II), identifié par l'analyse et par le point de fusion de son mélange avec l'ester cétoparaconique préparé directement à partir de l'ester oxalacétique et du formaldéhyde [3].





Afin de prévenir tout risque de décarboxylation, nous avons estérifié le produit brut de la condensation et obtenu une huile qui, par distillation sous pression réduite, livre deux fractions principales, l'une $É_{0,4}$ 133°,

F 52°, qui est le diester cherché (III), l'autre $É_{0,3}$ 90-91° qui répond à la formule brute $C_{11}H_{14}O_5$, produit secondaire (IV) dont nous cherchons à déterminer la constitution.

CONDENSATION DE L'ESTER GLYOXYLIQUE AVEC L'ESTER OXALACÉTIQUE. — Pour éviter la formation du produit secondaire (IV) lors de l'estérification de la lactone dicarboxylique (I), nous avons condensé avec l'ester oxalacétique l'ester, et non plus l'acide glyoxylique.

1. *Ester glyoxylique.* — Préparé jusqu'à présent par réduction électrolytique de l'ester, oxalique, nous l'avons obtenu par estérification directe de l'acide, en milieu alcoolique, en présence d'un échangeur d'anions (Amberlite I. R. 120). É 133-135° Le rendement est de 50 %. Semicarbazone F 229-230°, phénylhydrazone F 129-130°. Il se forme à côté de l'ester glyoxylique, l'hémiacétal et l'acétal diéthyliques correspondants, ce qui explique le rendement faible de l'opération.

2. *Condensation de l'ester glyoxylique avec l'ester oxalacétique.* — L'ester glyoxylique se condense avec l'ester oxalacétique potassé, en milieu aqueux, avec formation de l'ester cétobutyrolactone-dicarboxylique (III), mais, dans ce cas encore, nous avons observé la formation d'un produit secondaire liquide, de formule brute $C_{10}H_{12}O_6$ (V), dont la constitution est à l'étude.

Nous signalons que ces butyrolactones substituées sont des matières premières susceptibles d'être utilisées pour l'obtention de produits doués d'une activité pharmacologique intéressante.

Ester monobromomaléique. — La lactone (III), comme tous les esters cétoparaconiques, fixe le brome en milieu aqueux, et le produit bromé ainsi obtenu subit la coupure alcaline en conduisant à l'ester éthylénique correspondant, l'ester bromomaléique, $H_5C_2OOC—C(Br)=CH—COOC_2H_5$. Le point d'ébullition $É_{13}$ 143° (litt. $É_{12}$ 140°) et le spectre infrarouge (absence de bande dans la région 950-1000 cm^{-1}) nous permettant d'affirmer qu'il s'agit bien du diester *cis*.

L'acide correspondant a été préparé à partir de l'ester par hydrolyse chlorhydrique. C'est un solide blanc. F 128° (déc.).

Sa structure géométrique lui confère les propriétés caractéristiques des formes *cis* et, en particulier, la possibilité de se prêter à des synthèses diéniques.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) ED. BERGMANN et I. SHAHAK, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 4033.
(2) H. GAULT et G. GORDON, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 971.
(3) H. GAULT et R. DURAND, *Comptes rendus*, 216, 1948, p. 848.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie organique appliquée, C. N. R. S., Bellevue.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du diéthylmagnésium sur la diisopropylcétone.* Note (*) de MM. **Albert Kirrmann**, **Maurice Vallino** et **Jean-François Fauvarque**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude de la réaction en fonction des conditions expérimentales conduit à admettre pour le magnésien symétrique une association sensible, mais plus faible que celle des magnésiens mixtes.

On sait qu'une cétone encombrée peut subir, sous l'action d'un organomagnésien, à côté de la synthèse d'un alcool tertiaire, deux réactions supplémentaires : réduction en alcool secondaire et énolisation. Cette dernière permet de retrouver la cétone après hydrolyse. Hamelin (1) a étudié la variation des rendements respectifs, dans l'exemple de la diisopropylcétone avec le bromure d'éthylmagnésium, en fonction des conditions expérimentales. Supposant pour le magnésien des associations entre R_2Mg et Br_2Mg [(2), (3)] et pour la réaction un mécanisme analogue à celui de Swain (4), Hamelin a pu interpréter les observations faites.

Il nous a paru nécessaire de compléter ce travail par une étude parallèle faite avec le magnésien symétrique $(C_2H_5)_2Mg$. Ce composé a été obtenu par le procédé de Schlenk. Nous avons préparé des solutions éthérées qui ne contenaient plus de brome décelable au nitrate d'argent ni de dioxanne visible à la chromatographie gazeuse. Des expériences analogues faites récemment dans d'autres laboratoires [(5), (6)] nous obligent à publier, dès maintenant, nos résultats actuels (7).

Une première observation montre (tableau I) que dans le magnésien symétrique un seul des deux groupes éthyle réagit sur la cétone. Une constatation semblable avait déjà été faite par Storfer (8) et par Anteunis (6). Il fallait donc utiliser, dans l'étude systématique, un léger excès de magnésien par rapport aux proportions équimoléculaires. On remarque aussi que la présence de dioxanne dans le solvant ne change pratiquement pas la proportion des produits formés.

Les résultats de l'étude entreprise en fonction des conditions expérimentales sont rassemblés dans le tableau II. La cétone récupérée mesure le taux d'énolisation, ce qui a été confirmé par l'observation d'un dégagement d'éthane. Les conclusions peuvent se résumer en deux propositions :

1. Le rendement de la réaction d'addition est toujours plus faible que dans le cas des magnésiens mixtes.

2. Les conditions expérimentales font varier les résultats dans le même sens que pour les magnésiens mixtes, la réaction d'addition étant favorisée par toutes les conditions qui tendent à augmenter l'association, alors que la réduction est imputable aux molécules non associées de magnésien symétrique.

On est alors amené à supposer l'existence d'une association du diéthylmagnésium, plus faible cependant que celle des magnésiens mixtes. Des expériences directes actuellement en cours semblent confirmer cette association.

TABLEAU I.

Solvant.	Rapport magnésien/cétone.	% cétone.	% réduction.	% addition.
Éther + dioxanne	0,5 + ε	80	10	10
Éther + dioxanne	1 + ε	50	27	22
Éther	0,5	77	9	14
	1 + ε	51	28	21
	2 + ε	48	32	20

TABLEAU II.

Ordre d'addition.	Concentration.	Température 0° C.	% cétone.	% réduction.	% addition.
Directe	0,5	36	7	42	51
	0,5	36	6	41	53
	0,5	−80	19	33	48
	1,89	36	4	39	57
	2,04	36	4	38	59
	1,75	−80	5	34	61
Inverse	0,5	36	52	28	20
	0,5	36	51	28	21
	0,5	−80	44	25	26
	1,53	36	34	40	27
	2,09	36	32	38	30

La concentration est en moles par kilogramme. L'addition directe correspond à celle de la cétone dans le magnésien.

(*) Séance du 9 avril 1962.

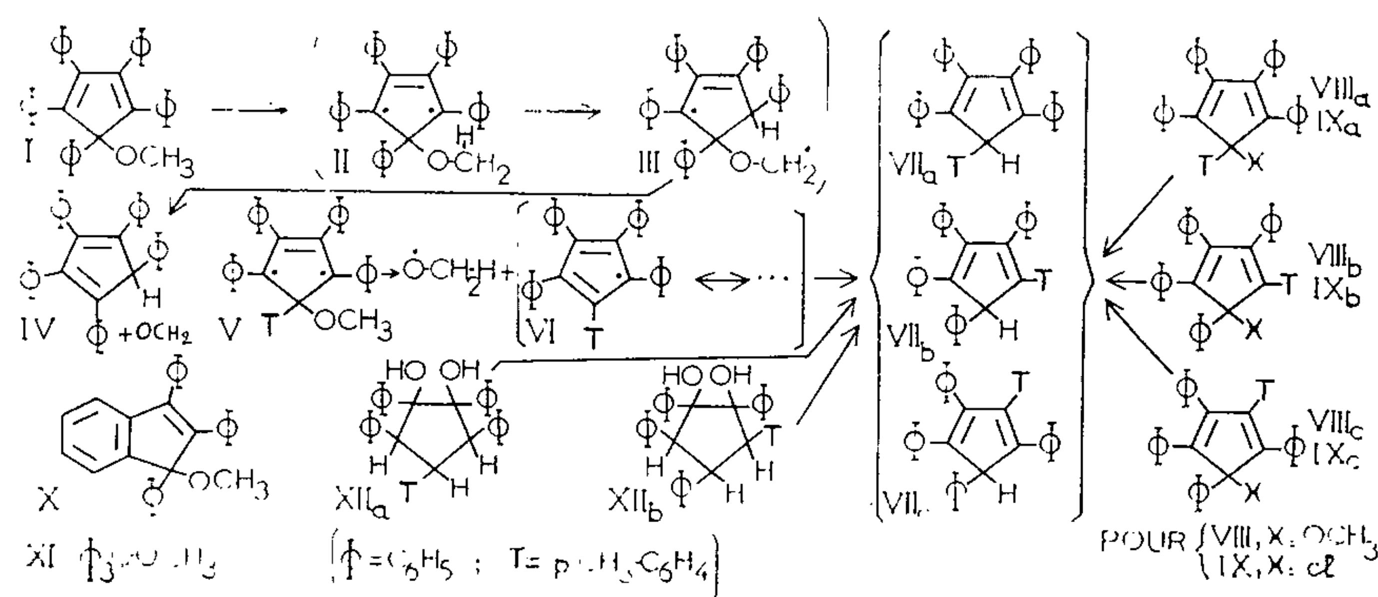
(1) R. Hamelin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 915.
(2) R. Hamelin, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 684.
(3) A. Kirrmann et R. Hamelin, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2990.
(4) Swain, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2396.
(5) D. O. Cowan et H. S. Mosher, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1.
(6) M. Anteunis, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 596.
(7) J. F. Fauvarque, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 25 janvier 1962.
(8) S. J. Storfer, *Thèse* Polyt., Inst. of Brooklyn, Ph. D., 1960 (*Diss. Abst.*, 21, 1960 p. 1384).

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,*
24, *rue Lhomond, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Photolyse des éthers méthyliques des trois p-tolyltétraphénylcyclopentadiénols. Le problème des trois p-tolyltétraphénylcyclopentadiènes.* Note (*) de MM. **Guy Rio** et **André Ranjon**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Expériences tendant à démontrer que, dans la production des trois *p*-tolyltétraphénylcyclopentadiènes, il n'y a pas de localisation régulière du proton sur l'un quelconque des cinq sommets, quelles que soient la matière première et la réaction en jeu : photolyse d'éthers de carbinols, réduction de dérivés monochlorés, déshydratation de diols saturés. Conséquences théoriques.

Les éthers méthylique, I, et éthylique du pentaphénylcyclopentadiénol, exposés à la lumière en solution, sous vide ou en présence d'oxygène, sont scindés ([1 a]), ([1 b]) en formaldéhyde, ou acétaldéhyde, et pentaphénylcyclopentadiène, IV. Le mécanisme proposé ([2]) pour cette réaction de photolyse, qui revient à un transfert électronique concerté circulaire, suppose la formation photochimique d'un diradical aux extrémités du diène, II, puis la capture d'un hydrogène du méthoxyle par un des radicaux, donc nécessairement en 2 (un H du méthoxyle pouvant se trouver à proximité du carbone 2), enfin la scission du nouveau diradical, III, en aldéhyde et cyclopentadiène, IV.



Nous avons soumis cette hypothèse à l'épreuve en examinant d'abord si la présence de deux doubles liaisons conjuguées était nécessaire. Deux éthers d'alcools tertiaires ont été brièvement étudiés : le méthoxytriphénylméthane, XI, et le méthoxy-1 triphényl-1.2.3 indène, X. Conformément à notre attente, les résultats ont été négatifs : après irradiation de solutions dans CS_2, sous vide ([4]), on a récupéré en grande partie les deux éthers, et l'on n'a pas constaté la formation d'hydrocarbures.

Il semble donc qu'un enchaînement diénique *vrai* soit nécessaire à la photolyse.

a. Nous nous sommes alors limités à la série du cyclopentadiène, en remplaçant, dans l'éther méthylique I, un phényle successivement en

positions 1, 2 ou 3, par un *p*-tolyle, c'est-à-dire en opérant sur les trois méthoxy-1 *p*-tolyl-(1 ou 2 ou 3) tétraphénylcyclopentadiènes ([3]), VIII *a*, VIII *b*, VIII *c*.

L'irradiation de ces trois éthers ([4]) conduit à des produits de mêmes formes cristallines (aiguilles microscopiques), de F_{inst} peu différents (de 190-192 à 196-197°), ne présentant pas de dépression en mélange.

b. En vue de l'identification de ces produits, on a essayé d'obtenir par d'autres voies les hydrocarbures séparés. En premier lieu, on a procédé à la réduction des trois dérivés chlorés ([3]), IX *a*, IX *b*, IX *c*, correspondant aux trois éthers. Que le milieu soit acide (Zn et CH_3CO_2H) ou neutre (couple zinc-cuivre et éthanol), ou bien qu'on opère avec $LiAlH_4$, on obtient des produits très semblables, sinon identiques, entre eux et aux produits précédents : F_{inst} peu différents (de 192-194 à 198-200°; pas de dépression), spectres infrarouges très peu différents. La chromatographie d'un de ces produits a donné des fractions dont les F_{inst} ne différaient que de 4° au maximum, et dont les spectres infrarouges étaient très semblables. Les analyses de deux échantillons d'origines différentes correspondent bien à la formule $C_{36}H_{28}$.

c. On a ensuite déshydraté, par l'acide *p*-toluènesulfonique, deux cyclopentanediols, XII *a* et XII *b* ([4]). On a obtenu, comme dans les réactions précédentes, des produits comparables (F_{inst}, mélange).

d. Des informations d'un autre ordre ont, alors, été recherchées sur la base suivante : le pentaphénylcyclopentadiène, IV, forme un photoxyde, qu'on peut réduire en un diol, à son tour déshydraté en pentaphénylcyclopentadiénol ([1 b]). Ainsi traités, les produits hydrocarbonés précédents laissaient l'espoir d'en obtenir des indications sur les compositions, car les trois carbinols susceptibles de se former, correspondant aux trois éthers VIII *a*, VIII *b*, VIII *c*, étaient connus ([5]). Malheureusement, il n'en a rien été.

Le photoxyde obtenu ([4]), $C_{36}H_{28}O_2$, F_{inst} 160-162° (déc.), paraît homogène au microscope. Par réduction et déshydratation (KI et CH_3CO_2H), on obtient un produit hydroxylé, qui ne cristallise qu'en présence de méthanol, et qui est solvaté par ce dernier [comme les carbinols tolylés en 2 ou en 3 et contrairement à l'isomère tolylé en 1 ([5])]; ce solvate a une fusion peu nette vers 120-125°, c'est-à-dire dans le même domaine de température que les solvates des carbinols tolylés en 2 ou 3 ([5]). Le spectre infrarouge est plus proche de ceux de ces deux derniers carbinols que de celui du carbinol tolylé en 1.

On peut donc supposer qu'il s'agit d'un mélange de carbinols, vraisemblablement plus riche en isomères tolylés en 2 et 3.

e. Deux faits très nets ressortent de cette étude :

1° Quelles que soient les réactions de leurs formations les produits hydrocarbonés sont des mélanges. Ces mélanges contiennent probablement les trois *p*-totyltétraphénylcyclopentadiènes, VII *a*, VII *b*, VII *c*, en proportions peut-être différentes suivant l'origine, mais comparables.

On est ainsi conduit à admettre que, dans la réduction des chlorures, IX *a*, IX *b*, IX *c*, il se forme intermédiairement une espèce ionique ou, peut-être, plutôt radicalique, présentant la résonance cyclopentadiénique, et donc susceptible de fixer un hydrogène en un point quelconque du cycle, la différence entre un phényle et un *p*-tolyle étant trop faible pour qu'il y ait une orientation préférentielle manifeste. Quant à la déshydratation des diols XII *a* et XII *b*, elle a lieu en présence d'acide fort, donc dans des conditions où la prototropie peut se manifester.

2° Un procédé de préparation des hydrocarbures séparés eût été précisément la photolyse en question ici, mais à la condition nécessaire qu'elle se soit produite conformément à l'hypothèse [2] soumise à l'épreuve qui fait l'objet du présent travail. A ce point de vue, la conclusion est formelle : le mécanisme proposé ne peut être accepté tel quel puisque, là encore, on obtient des mélanges.

Notons toutefois qu'il pourrait être repris sous une autre forme. En effet, on peut imaginer des transferts circulaires; pour la fixation en 3, un hydrogène du méthoxyle n'est pas très éloigné du carbone 3; pour la fixation de l'hydrogène en 1, il s'agirait d'un transfert carré (pour lequel, cependant, le rôle du diène serait difficile à préciser).

Mais on peut également supposer que la scission de la liaison C—O, chez le diradical V correspondant par exemple à l'éther VIII *a*, ait lieu avant la fixation de H. Il se formerait alors le radical pentaarylcyclopentadiényle, VI, relativement stable, au moins sous vide [6], [7]. Le méthoxyle pourrait, soit être scindé en CH_2O et H au moment de la scission précédente, soit réagir à l'état radicalique avec le radical cyclopentadiényle; dans les deux cas, l'hydrogène se fixerait sur n'importe quel carbone du cycle. Toutefois, les expériences conduites en présence d'air donnant également de l'hydrocarbure [1], il faudrait, en plus, supposer que le radical pentaarylcyclopentadiényle, très autoxydable [6], réagisse beaucoup plus vite sur le radical méthoxyle que sur l'oxygène.

En résumé, le mécanisme de cette singulière photolyse des éthers cyclopentadiéniques pose manifestement un difficile problème, dont la solution exige des recherches dans une autre voie.

(*) Séance du 2 avril 1962.

(1 a) CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. AUBRY, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1170.

(1 b) J. AUBRY, *Thèse d'Ingénieur-docteur*, Paris, 1957.

(2) CH. DUFRAISSE, *La Photooxydation*, *Experientia*, Supplementum II, 1955, p. 30.

(3) A. RANJON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1834.

(4) Les détails seront publiés ultérieurement par A. Ranjon.

(5) G. RIO et A. RANJON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 111.

(6) K. ZIEGLER et B. SCHNELL, *Liebigs Annalen*, 445, 1925, p. 266.

(7) K. ZIEGLER et L. EWALD, *Liebigs Annalen*, 473, 1929, p. 963.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la cinétique complexe de bromuration d'amines aromatiques.* Note (*) de MM. **Jacques Émile Dubois**, **Pierre Alcais** et **Géo Barbier**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la bromuration d'amines aromatiques en milieu acide par le système Br_2-Br_3^- fait l'objet d'une discussion d'ensemble; les constantes de vitesse des positions ortho et para du noyau aromatique sont déterminées. Leur résolution par rapport à Br_2 et Br_3^- pose des difficultés qui ont amené à la reprise critique du travail de Bell et Ramsden.

Les bromurations d'amines aromatiques sont des réactions rapides et, malgré leur intérêt théorique, elles ont fait pour cette raison l'objet de peu d'études.

R. P. Bell et E. N. Ramsden ([1]) et J. E. Dubois ([2]) ont déterminé les constantes globales de bromuration de quelques amines aromatiques, c'est-à-dire sans tenir compte des différentes positions d'attaque possibles.

Nous avons, au contraire, envisagé un schéma réactionnel beaucoup plus complexe relatif aux mono-, di- et tribromurations en milieu acide, en considérant les réactions parallèles et consécutives qui peuvent toutes être compétitives. La présente Note est limitée à l'étude de l'étape de la monobromuration.

L'étude d'un schéma réactionnel même simplifié à ce point suppose la mise en œuvre de techniques et méthodes très diverses car les données suivantes doivent être réunies :

1° nature et pourcentage des produits formés au cours de la bromuration;

2° résultats cinétiques de la bromuration;

3° pK_A des amines;

4° rapport Br_2/Br_3^-.

L'analyse des produits formés a été effectuée par la chromatographie en phase vapeur (C. P. V.).

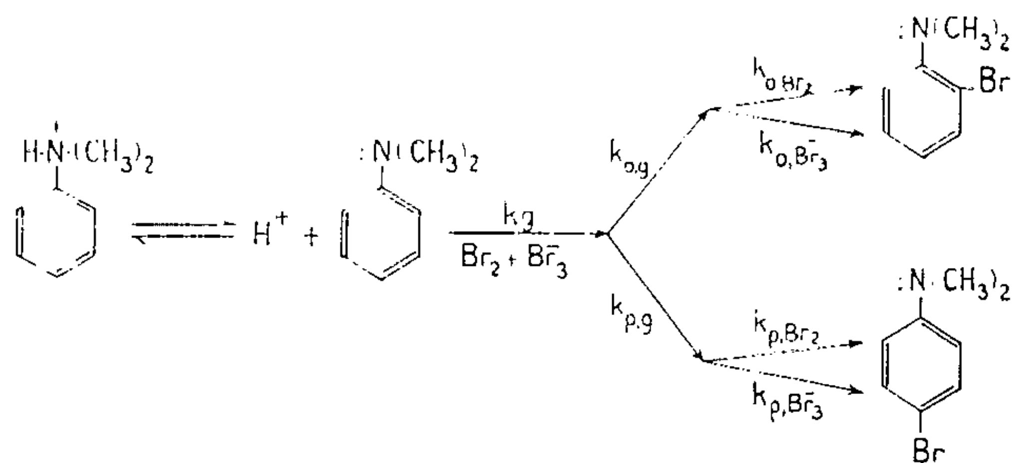
Pour la mesure des constantes de vitesse rapide nous disposions de deux techniques :

a. celle du « concentrostat coulométrique », mise au point en 1956 par J. E. Dubois et W. Walisch ([3]) pour les bromurations de doubles liaisons : la concentration en brome est asservie en premier lieu physiquement puis par l'intermédiaire d'un équilibre, elle reste constante. Le « concentrostat coulométrique » est aussi très utile pour l'étude des bromurations rapides par la « méthode à double asservissement » proposée par J. E. Dubois ([2]) et qui consiste à contrôler la concentration du brome et du composé attaqué;

b. celle de la potentiométrie en « déséquilibre continu » proposée par Bell et Ramsden ([1]) utilisable parce que la concentration de l'amine est maintenue entre de faibles valeurs par un équilibre acide-base.

Vu les difficultés générales de détermination de constantes de vitesses aussi rapides, les deux techniques ont été confrontées expérimentalement, mais l'interprétation des résultats étant assez délicate, elle ne fera pas l'objet d'une discussion ici.

Schéma réactionnel de la monobromuration. — Dans la figure ci-dessous les possibilités d'évolution du système étudié sont décrites et correspondent aux conditions opératoires du tableau I qui ont été choisies pour négliger les effets des bromurations plus avancées. En outre, pour le domaine d'acidité choisi, la bromuration de l'ion anilinium (AH^+) peut être ignorée car nous n'en avons jamais mis en évidence plus de 1 %.



k_g, constante de deuxième ordre de la vitesse globale de monobromuration, exprimée à partir de la somme « $Br_2 + Br_3^-$ » consommée.

$k_{o,g}$ et $k_{p,g}$, constantes de vitesse pour une attaque identique mais limitée aux sommets ortho et para.

k_{o,Br_2} et k_{o,Br_3^-}, constantes de vitesse spécifiques de Br_2 seul et de Br_3^- seul pour la position ortho.

Le schéma illustre la monobromuration de la N, N-diméthylaniline (DMA).

1. *Constantes globales de vitesse de monobromuration k_g.* — Dans le tableau I nous avons réuni nos résultats et ceux donnés par Bell et Ramsden pour la DMA et les diéthyltoluidines. Les valeurs des constantes k_g indiquées pour nos mesures sont obtenues par intra ou extrapolation des droites expérimentales $\log k_g = f(H_0)$ pour $H_0 = -1,43$, H_0 étant la fonction d'acidité de Hammett.

Pour ce type de réactions très rapides on peut considérer que pour $Br^- = 0,025$ M/l nos valeurs sont en bon accord avec celles des auteurs anglais.

Mais nous avons constaté une divergence sérieuse pour $Br^- = 0,5$ M/l pour toutes les amines étudiées par R. P. Bell et E. N. Ramsden.

Étant donné que le calcul des constantes finales de bromuration dépend de l'équilibre $Br_2 + Br^- \rightleftharpoons Br_3^-$ et de la relation $k_g = f(Br^-)$ il importait de préciser la valeur de k_g pour $Br^- = 0,5$ M/l (*voir* § 3).

Nous avons donc repris systématiquement les essais de Bell et Ramsden par leur technique (potentiomètre Doran) et leur méthode de calcul

(tableau I) : ce travail a confirmé nos valeurs. Dans les tableaux I et II, les valeurs des constantes sont obtenues par potentiométrie.

TABLEAU I.

Amine.	pK_a.	k_g (l.mol.$^{-1}$s.$^{-1}$). Br^- = 0,025 mol.l^{-1} Bell.	Nos mesures.	k_g (l.mol.$^{-1}$s.$^{-1}$) Br^- = 0,5 mol.l^{-1}. Bell.	Nos mesures.
DMA	5,06	$6,8.10^8$	$8,7.10^8$	$3,2.10^8$	$4,3.10^7$
N, N-diéthyl *o*-toluidine	7,18	$1,3.10^6$	$1,1.10^6$	$9,5.10^5$	$1,4.10^5$
N, N-diéthyl *m*-toluidine	7,12	$6,3.10^9$	$4,2.10^9$	$4,3.10^9$	$3,3.10^8$
N, N-diéthyl *p*-toluidine	7,09	$1,3.10^9$	$6,6.10^8$	$6,3.10^8$	$1,3.10^7$

k_g à 25° C pour $H_0 = -1,43$.

2. *Constantes spécifiques de vitesse de monobromuration* $k_{o,g}$ *et* $k_{p,g}$. — Dans le tableau II sont réunis les résultats pour $H_0 = -1,43$ de la séparation en constantes de vitesse par sommet de la constante globale pour la DMA; ceci grâce à la technique de C. P. V.

TABLEAU II.

Br^-(mol.l^{-1}).	*o/p*.	k_g.	$k_{o,g}$.	$k_{p,g}$.
0,025	2,3	87.10^7	61.10^7	26.10^7
0,5	0,15	$4,3.10^7$	$0,56.10^7$	$3,7.10^7$

k en l.mol.$^{-1}$s.$^{-1}$ à 25° C pour $H_0 = -1,43$.

3. *Problème des constantes* k_{o,Br_2}, k_{p,Br_2} *et* k_{o,Br_3^-}, k_{p,Br_3^-}. — Le calcul des constantes k_{g,Br_2} et k_{g,Br_3^-} effectué par Bell et Ramsden n'est pas valable en raison des attaques parallèles en ortho et para. De plus il n'est plus possible avec nos nouvelles valeurs expérimentales de k_g pour $Br^- = 0,5$ M/l.

Nos valeurs de $k_{o,g}$ et $k_{p,g}$ ne permettent pas le calcul de k_{o,Br_2} et de k_{o,Br_3^-}. Cependant on peut atteindre k_{p,Br_2} et k_{p,Br_3^-}. On a ainsi $k_{p,Br_3^-} \ll k_{p,Br_2}$.

Les mesures furent reprises à force ionique constante $\mu = 0,5$ et l'on a abouti aux mêmes conclusions quant aux constantes finales.

En résumé, ce travail a permis d'élucider la nature complexe de la bromuration d'amines aromatiques et de calculer des constantes de vitesse pour les attaques des sommets *o* et *p*. Les difficultés pour exprimer les dernières constantes par rapport à Br_2 et à Br_3^- peuvent être dues, soit à des effets de sels, soit à une complication cinétique relative à la vitesse de réaction $Br_2 + Br^- \rightarrow Br_3^-$, elles font l'objet d'études en cours.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) R. P. BELL et E. N. RAMSDEN, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 161.
(2) J. E. DUBOIS, *Colloque Hahnenklee*, 1959, voir *Z. Elektrochem.*, 64, 1960, p. 143.
(3) J. E. DUBOIS et W. WALISCH, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1161 et 1289; J. E. DUBOIS *Chimie analytique et Analyse bromatologique*, (J.-A. GAUTIER), Masson, Paris, 1957, p. 149.

(*Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie organique Physique, 1, rue Guy-de-la-Brosse, Paris, 5e.*)

MINÉRALOGIE. — *Sur la présence d'albite dans le Permien supérieur des environs de Saint-Affrique (Aveyron) et de Lodève (Hérault)*. Note (*) de M. **Pierre Maurel**, présentée par M. Jean Wyart.

Présence d'importante quantité d'albite de néoformation, en moyenne 20 %, dans les sédiments rouges du Permien supérieur des régions de Saint-Affrique et de Lodève. Pour expliquer ce phénomène on suggère une sédimentation purement continentale dans des bassins sans aucun écoulement ni drainage.

A l'occasion d'une étude générale des terrains sédimentaires des environs de Saint-Affrique (Aveyron), nous avons examiné les roches argileuses du bassin de Camarès, d'âge permien. Ces roches se présentent en couches dures, facilement délitables, et alternent avec des bancs de granulométrie grossière, grès et conglomérats. Tous ces sédiments sont imprégnés d'oligiste, ce qui leur confère une coloration rouge caractéristique ([1]).

Nous avons reconnu deux associations minéralogiques principales, l'une à illite seule et quartz (n° 1), l'autre à illite, chlorite, calcite et quartz (n° 2). Nous donnons dans le tableau les analyses chimiques de deux échantillons composites obtenus en réunissant un grand nombre de roches d'un même type.

	N° 1.	N° 2.		N° 1.	N° 2.
SiO_2	60,40	56	Na_2O	3,10	2,06
Al_2O_3	19,40	17,20	K_2O	3,90	2,75
Fe_2O_3	6,40	4,60	TiO_2	0,90	0,87
FeO	0,20	1,20	P_2O_5	0,20	0,22
MnO	0,05	0,10	CO_2	0,30	3,20
MgO	0,80	2,60	H_2O	3,60	4,10
CaO	1,30	4,80	Total	100,55	99,7

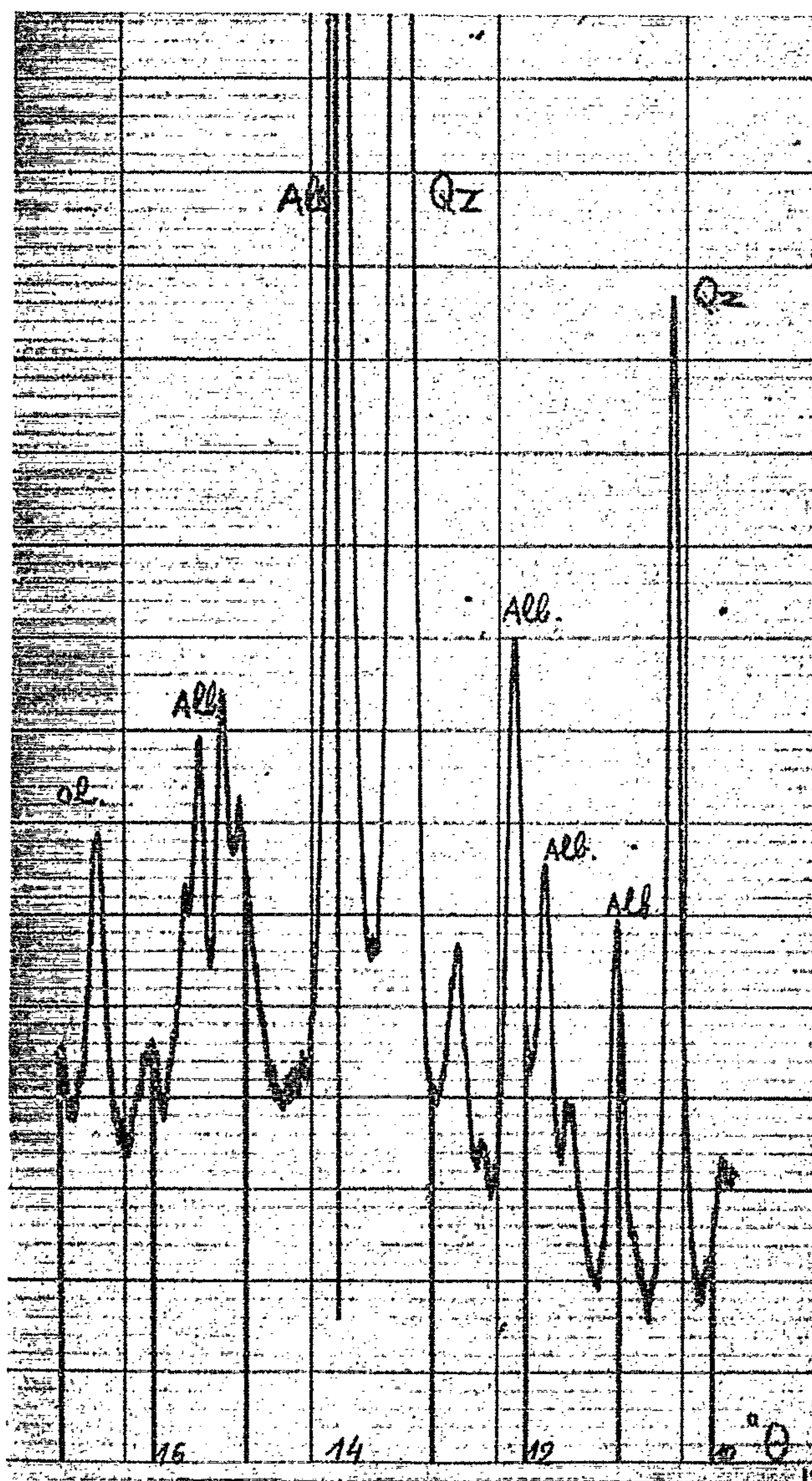
Le fait le plus remarquable est la valeur élevée qu'on relève dans les pourcentages en Na_2O. Ceci est dû à la présence d'albite, comme le prouvent les observations suivantes :

— Les lames minces de roches présentent de nombreux cristaux limpides, à contours géométriques souvent nets, largement mâclés, dont les caractères optiques montrent qu'il s'agit d'albite.

— Par tamisage en présence d'eau on peut éliminer la fraction fine, argileuse, et recueillir un résidu ne contenant plus que quartz et albite. Le diffractogramme du produit obtenu montre clairement les principales raies de diffraction du feldspath (*figure*).

Pour déterminer la quantité de ce minéral, nous avons fait l'analyse chimique de la fraction précédente, et dosé le quartz aux rayons X. Nous avons ainsi trouvé, pour l'échantillon n° 1, une teneur proche de 22 % d'albite.

En procédant d'une façon analogue, nous avons trouvé pour l'échantillon n° 2 une valeur voisine de 16 %. On voit donc que le feldspath constitue une fraction importante de ces roches.



Diffractogramme (CuK_α) de l'échantillon n° 1, tamisé.
Alb, albite; Qz, quartz; Ol, oligiste.

Nous avons examiné également quelques échantillons permiens prélevés dans la région de Lodève et nous sommes arrivés à des conclusions analogues; les pourcentages d'albite sont du même ordre que pour les sédiments de la région de Saint-Affrique.

Signalons toutefois qu'un des échantillons de la région de Lodève contient, associée à l'albite, une notable quantité d'analcime. Il est possible

que la proximité d'un dyke basaltique ait causé l'apparition de ce minéral.

Pour essayer d'expliquer la présence d'albite dans ces roches, nous pouvons envisager deux hypothèses.

La première suppose une albitisation, contemporaine ou un peu postérieure au dépôt, mais antérieure au trias puisque les roches de cet âge ne sont pas affectées. La cause serait un début de métamorphisme ou bien d'importantes venues hydrothermales. Mais nous ne voyons pas d'où pourrait provenir le sodium imprégnant avec une telle régularité une aussi grande masse de sédiments. C'est pourquoi nous préférons la seconde hypothèse faisant appel à des phénomènes purement sédimentaires.

La présence de quantité importante d'albite dans des sédiments si épais, et couvrant une telle étendue, implique des conditions de sédimentation particulières, dans lesquelles le sodium ne s'échappe pas. On remarque en effet que le rapport $r = \% K_2O/\% Na_2O$ de nos deux échantillons est de 1,29 en moyenne, comparable à celui des roches ignées $r = 0{,}81$, mais très différent de celui des roches argileuses banales ($r = 14{,}5$ pour cinq argiles liasiques marines, $r = 25$ pour six roches triasiques de la même région).

Nous pouvons peut-être imaginer un bassin essentiellement continental, en voie d'affaissement, entouré de massifs principalement granitiques. Dans ces conditions, les produits résultant de l'érosion, solutions et minéraux détritiques, s'accumulent dans des lacs plus ou moins permanents, mais sans aucun écoulement vers la mer. Ultérieurement il y aurait eu concentration du sodium dans l'albite et du potassium dans les minéraux micacés.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) P. MAUREL, A. ROMERO et G. SABATIER, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 3000.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne.*)

CRISTALLOGRAPHIE. — *Le coefficient de dispersion dans les solutions solides* K (Cl-Br) *obtenues par compression des poudres à température ordinaire. Sa variation en fonction du temps.* Note (*) de Mme **Aline Thrierr** (née **Sorel**) et M. **Raymond Hocart**, présentée par M. Jean Wyart.

Nous étudions divers domaines de solutions solides K (Cl-Br) dans lesquels les fréquences statistiques initiales sont étalées dissymétriquement vers KBr. La dispersion diminue au cours du temps et la composition moyenne tend vers la composition molaire modale.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons représenté la distribution gaussologarithmique de plusieurs domaines de solutions solides K (Cl-Br). Chacun de ces domaines est issu d'une concentration molaire initiale prise dans les limites : 0,75 KCl-0,25 KBr et 0,75 KBr-0,25 KCl.

Pour compléter les résultats précédents, nous avons tracé les systèmes de droites de Henri relatives à chaque époque, depuis la sortie de presse (pastillage) jusqu'à $1,4.10^3$ jours. Nous en avons déduit, dans chaque cas, le coefficient de dispersion $100/a$ ([2]), d'après la pente des droites de Henri gaussologarithmiques.

Du point de vue de la dispersion, les domaines de solutions solides se répartissent en trois types :

I. le premier est celui des concentrations initiales 0,75 KCl-0,25 KBr et 0,66 KCl-0,33 KBr qui ont le même coefficient de dispersion;

II. le second type est celui des concentrations initiales équimolaires;

III. le troisième type comprend les concentrations initiales 0,25 KCl-0,75 KBr et 0,33 KCl-0,66 KBr.

Par interpolation sur les courbes de variation du coefficient de dispersion en fonction du temps nous établissons le tableau I :

Tableau I.

Coefficient de dispersion des types I, II *et* III *en fonction du temps.*

	Coefficients de dispersion.		
Époque en jours.	Type I.	Type II.	Type III.
10^{-2}	10,6	9,4	4,2
10^{-1}	10,5	7,2	3,7
1	9,5	7,2	3,2
10	7,5	7,2	2,8
10^2	7,5	(3,4)	2,4
2.10^2	7,6	3,4	2,3
10^3	7,7	3,7	2,1

Les valeurs numériques contenues dans ce tableau expriment le resserrement des fréquences statistiques vers la valeur modale. Ce resserrement

est particulièrement marqué pour le domaine de solutions solides issu des concentrations initiales équimolaires.

Corrélativement l'écart entre la composition moyenne m variable et la composition M_0 pratiquement constante de la solution solide dominante, diminue avec la composition moyenne.

TABLEAU II.

Variation, en fonction du temps, de l'écart relatif entre la composition moyenne et la composition modale.

(Ces deux compositions sont exprimées en molécules % KBr.)

Composition molaire initiale.	Époque.	m.	M_0.	$\frac{m - M_0}{M_0}$.	Époque.	m.	M_0.	$\frac{m - M_0}{M_0}$.
0,75 KCl-0,25 KBr...	10^{-2}	33	28,5	16 %	2.10^2	29,5	28,5	3,5 %
0,50 KCl-0,50 KBr...	10^{-2}	49,6	47,5	4,5 %	2.10^2	48,6	47,5	2,5 %

Pour ce qui est des solutions solides issues de la composition équimolaire initiale, la distribution des fréquences devient gaussoarithmétique à partir de $t = 8$ environ.

A l'écart type σ calculé graphiquement à partir de la pente des droites de Henri, nous associons la composition molaire moyenne m en KBr calculée au moyen des fréquences et des compositions observées, et la valeur modale M_0 observée.

TABLEAU III.

Caractéristiques de la distribution gaussoarithmétique des solutions solides issues de la composition initiale équimolaire : 0,50 KCl-0,50 KBr.

Époque.	Écart type σ (%).	Moyenne m (%).	Mode M_0.
8 jours................	7	48,4 (en KBr)	47,5
$2,25.10^2$..............	3,5	48,5	47,5
$1,4.10^3$...............	4,2	48,4	47,5

Dans le cas des concentrations équimolaires, le resserrement des fréquences, tel qu'il est caractérisé par l'écart type, doit conduire à isoler un domaine étroit contenant la fréquence modale. L'étude de la variation de celle-ci au cours du temps est nécessaire pour préciser ce qui revient à la réaction de surface.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) R. HOCART et A. THRIERR, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2023.

(2) E. MORICE et F. CHARTIER, *Méthode statistique*, 2, Paris, 1954, p. 132.

(Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Sorbonne.)

GÉOLOGIE SOUS-MARINE. — *Sur une formation « sidérolithique » en place sous le Lutétien au large de Roscoff.* Note (*) rectificative de MM. **Gilbert Boillot** et **Georges Millot**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Il y a deux ans, le *Pluteus II* [1] a découvert au Nord-Ouest de Roscoff, à 6 km au large de l'île de Batz, une région sous-marine dont la morphologie et la géologie sont très particulières (G. Boillot, 1960) [2]. A cet endroit, le fond de la Manche est constitué par une dalle horizontale de calcaire lutétien, épaisse de 10 à 12 m et entamée de dépressions karstiques creusées au Quaternaire ancien. Des dragages dans ces sortes de dolines ont permis de recueillir des fragments d'une roche argileuse très tendre et fragile, le plus souvent rouge vif, parfois violacée, jaune ou bleutée. Des débris de cette roche se retrouvent dans plusieurs échantillons de Lutétien; elle représente donc le substrat de la couche calcaire qui affleure localement au fond des dépressions.

Un examen soigneux des premiers échantillons dragués n'avait permis d'y découvrir aucun fossile. C'est donc seulement d'après leur aspect que les argiles rouges avaient été attribuées au Permo-Trias, qui affleure de l'autre côté de la Manche, le long des côtes du Devon et de la Cornouaille. Mais en 1961, une quinzaine de dragages réussis ont fourni d'abondants échantillons d'argile, en même temps que des grès ferrugineux, et des études pétrographiques ont été faites en laboratoire. Il en résulte que les argiles ne sont probablement pas du Permos-Trias, mais une formation « sidérolithique » à rapprocher des dépôts de même nature formés en Bretagne au début de l'Éocène.

Les formations ferrugineuses associées aux argiles. — En même temps que les argiles, et seulement au fond des dépressions karstiques, on drague des fragments de plaques gréseuses de couleur très foncée. Il s'agit d'un grès quartzeux très fin avec un riche ciment ferrugineux, tel qu'on en observe dans maintes formations sidérolithiques, quand des niveaux sableux ou gréseux ont été abondamment ferruginisés par les eaux qui se sont écoulées en leur sein. Parfois, cette croûte s'observe en débris dans des fragments du Lutétien, mais jamais dans les argiles. Elle doit par conséquent former une couche plus ou moins discontinue, immédiatement sous-jacente au calcaire lutétien et surmontant la masse des argiles rubéfiées.

La teneur en fer est très variable selon les échantillons. Les plus riches sont de couleur rouge vif et le pourcentage en Fe_2O_3 atteint 30 % dans certains cas. Les diagrammes de rayons X ont révélé la présence d'oligiste ou hématite.

Analyse minéralogique des argiles. — Toutes les analyses aux rayons X ont donné des résultats concordants. Les argiles de Roscoff sont composées de kaolinite largement dominante et bien cristallisée (entre 60 et 80 % de la fraction argileuse inférieure à 2 μ). Le reliquat est constitué par des mélanges en proportions variées d'illite et de montmorillonite. Si la kaolinite est le minéral quasi exclusif dans les argiles d'altération tropicale ou équatoriale, elle est en général seulement dominante dans les faciès sidérolithiques, et notamment dans ceux de Bretagne (Y. Milon, 1932; S. Durand, 1960). Les argiles du Permo-Trias sont sur ce point très différentes. L'illite y est toujours plus abondante que la kaolinite. Ceci a été vérifié sur 16 échantillons provenant des échantillons permo-triasiques du Cotentin, mais aussi sur 2 000 échantillons du Permo-Trias européen et nord-africain, où la kaolinite est toujours très subordonnée.

Gisement des argiles. — Les argiles, on l'a vu plus haut, sont en-dessous d'une faible couche de grès ferrugineux, elle-même surmontée par la dalle calcaire ou gréseuse du Lutétien. Pour connaître leur épaisseur, une expérience sismique s'est déroulée en mai 1961 au large de Roscoff (P. Muraour, G. Boillot et J. Merle, 1962) [2]. Il en résulte que les argiles sont peu épaisses et forment une sorte de lentille entre le socle ancien et le Lutétien. D'autre part, l'abondance des dolines dans la même région sous-marine contraste avec leur complète absence ailleurs, dans des conditions apparemment très semblables; cela fait penser que les argiles rubéfiées qu'on y trouve sont localisées dans la même région où existent ces dolines, dont elles ont sans doute favorisé la formation en jouant le rôle de niveau imperméable sous le calcaire au moment de la régression du Quaternaire ancien.

Conclusion. — Malgré de multiples essais pour y découvrir une microfaune, des Pollens ou des spores, les argiles n'ont livré aucun argument paléontologique qui permette de les dater. Mais les résultats des analyses pétrographiques font écarter l'hypothèse d'un âge permo-triasique. En revanche, la dominance de la kaolinite dans les argiles, leur richesse en fer et leur association avec des concrétionnements ferrugineux, apparentés aux formations latéritiques, sont des caractères des dépôts sidérolithiques de l'Éocène inférieur, tels qu'on les rencontre en France et en Angleterre, et particulièrement en Bretagne (Y. Milon, S. Durand) [2], ou dans la Manche centrale au Nord de Cherbourg (W. B. R. King, 1954) [2].

Ces dépôts se sont formés sous un climat chaud, voisin du climat tropical. Les concrétions ferrugineuses et les grès ferruginisés trouvés au large de Roscoff, dans les dépressions karstiques, sont avec les argiles rouges et bariolées qu'elles surmontent des aspects importants des faciès sidérolithiques. Ces aspects sont même mieux conservés dans le dépôt sidérolithique sous-marin de Roscoff que dans ceux de la Bretagne continentale, dont les séries ont souvent perdu leur fer par lessivage ultérieur. La cause en est sans doute dans la trangression lutétienne, qui a fossilisé le dépôt de Roscoff

en le recouvrant peu après sa formation, alors que les autres dépôts bretons ont continué à évoluer à l'air libre sous les climats différents du Tertiaire et du Quaternaire.

Le dépôt sidérolithique de Roscoff apporte donc un argument de plus à ceux parmi les géologues et les géographes qui jugent très importantes les conditions climatiques de l'Éocène inférieur pour expliquer les paysages bretons (Y. Milon, 1932; A. Guilcher, 1948; S. Durand, 1960) (2). Le modelé du littoral actuel, par exemple, formé d'une multitude de rochers en pains de sucre qui évoquent les monadnocks des pays chauds, a sans doute son origine lointaine au Permien (J. Bourcart, 1948) (2), mais a certainement reçu sa configuration présente à l'Éocène inférieur. Par la suite, la mer ou les cours d'eau n'ont fait, semble-t-il, que déblayer les parties du sous-sol ameublies par la profonde altération du début du Tertiaire, en laissant subsister les rochers intacts et résistants.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) Navire de la Station biologique de Roscoff.

(2) G. Boillot, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2219; J. Bourcart, *Bull. Soc. Géol. Fr.* (5), 28, 1948, p. 181-197; S. Durand, *Mém. Soc. Géol. Minér. Bret.*, 1960; A. Guilcher, *Le relief de la Bretagne méridionale*, La Roche-sur-Yon, Potier, 1948; Y. Milon, *Comptes rendus*, 196, 1932, p. 1360; W. B. R. King, *Quart. Journ. Geol. Soc. London*, 110, 1954, p. 77-102; P. Muraour, G. Boillot et J. Merle, *Bull. Inst. Océanogr. Monaco* (sous presse).

(3) Les analyses aux rayons X ont été faites au Laboratoire de Géologie de l'Université de Strasbourg.

(*Laboratoire de Géographie physique, Faculté des Sciences, Paris.*)

VOLCANOLOGIE. — *Sur les gaz occlus dans les laves et ignimbrites de Toscane (Italie).* Note (*) de MM. **Marcel Chaigneau** et **Giorgio Marinelli** présentée par M. René Fabre.

Les analyses des gaz occlus dans quelques roches volcaniques de Toscane du quaternaire ont révélé de grandes différences, quant aux teneurs en SO_2, CO_2, CO et H_2, en relation avec le type d'éruption (laves, ignimbrites et rhéoignimbrites).

Les traits essentiels de l'activité magmatique de la Toscane, liée à la subsidence post-orogénique de la partie occidentale de la chaîne des Apennins, sont aujourd'hui assez bien connus. Cette activité se manifeste par la mise en place de coupoles nombreuses, petites, acides et superficielles, de filons et d'amas microgranitiques, enfin par des épisodes volcaniques. Ces manifestations magmatiques se situent entre la fin du Miocène et le Quaternaire ancien; l'activité volcanique, en particulier, est très récente.

Du point de vue chimique et pétrographique, la majeure partie des roches intrusives, filoniennes et volcaniques ont une composition allant de celle des granodiorites à celle des granites, avec, presque toujours, un excès de l'alumine sur les alcalis et la chaux. La cordiérite y est donc très répandue.

On rencontre en outre des roches volcaniques et filoniennes de composition lampro-trachytique formée de sanidine, biotite, augite et olivine, avec, parfois, des plagioclases. Comme on trouve des termes de passage entre ces types basiques et potassiques d'une part, et les types acides normaux bien plus répandus d'autre part, l'un de nous [1] a envisagé la possibilité d'une différenciation pneumatolytique.

Les produits volcaniques acides ont formé des couvertures ignimbritiques à S. Vincenzo, sur la côte tyrrhénienne au sud de Livourne, et près de Roccastrada (Grosseto), tandis que sur le mont Amiata, outre les ignimbrites, l'on observe l'existence de dômes de lave et même d'une coulée.

Les ignimbrites de S. Vincenzo et de Roccastrada sont des rhyolites très riches en cordiérites; les laves et les ignimbrites du mont Amiata sont des latites quartzifères. Dans la région volcanique du mont Amiata, Rittmann [2] a trouvé un type d'ignimbrite tout à fait particulier qu'il a nommé « rhéoignimbrite », qui est caractéristique des régions à topographie très accidentée, où les fortes pentes permettent de maintenir les mélanges ignimbritiques en mouvement, même après soudure des débris de verre et perte partielle de la phase gaseuse. Les rhéoignimbrites peuvent être expulsées soit de la partie profonde et comprimée d'une couverture ignimbritique « de même qu'un glacier prend naissance dans un névé » [2], soit directement d'une fissure affectant une coupole de lave dans laquelle il y a déjà eu séparation partielle de la phase gazeuse [1]. Les rhéoignimbrites sont donc en général plus compactes que les ignimbrites. La texture

typique de parcelles de verre soudées y est souvent tout à fait effacée, et la roche est constituée par un verre perlitique renfermant des phénocristaux, dont une bonne partie est fragmentaire. Cependant, la texture perlitique a parfois été observée dans les ignimbrites et même, peut-être, dans les laves.

Il existe également des rhéoignimbrites dans les autres régions ignimbritiques de la Toscane, à savoir à S. Vincenzo et à Roccastrada.

Dans le but de déceler s'il existe des relations entre les différentes modalités de mise en place des roches volcaniques de la Toscane et la composition des gaz que ces roches retiennent, on rapporte ici les analyse des gaz de 13 échantillons frais de rhéoignimbrites (RI), ignimbrites (I), laves acides (L) et laves basiques différenciées (LB) prélevées au mont Amiata (MA), à S. Vincenzo (SV), à Roccastrada (R) et en d'autres petits affleurements des lamprotrachytes de la Toscane, à savoir : Orciatico (O), Montecatini (M) et Radicofani (Rad).

L'extraction et l'analyse des gaz ont été effectuées selon les méthodes antérieurement décrites ([3]). Il convient de noter que les ignimbrites, rhéoignimbrites et laves d'un même lieu ont, dans le cas présent, les mêmes compositions chimique et minéralogique. Si l'on suppose une réaction possible entre ces roches et les gaz dégagés en cours d'expérience, on peut donc admettre que leur réactivité est comparable. D'où l'importance toute particulière attribuable aux résultats analytiques qui sont rassemblés dans le tableau ci-joint.

	% Perte		Volume	Composition centésimale					
	à 100-105°.	entre 100 et 1000°.	de gaz (ml/g).	SO_2.	CO_2.	CO.	H_2.	CH_4.	N_2 + gaz rares.
			Ignimbrites.						
I-MA 49......	0,39	0,64	0,5229	3,7	65,6	24,7	1,4	0,8	3,8
I-MA 72......	0,64	1,14	0,4161	6,1	67,9	19,7	1,3	0,5	4,5
I-SV 33......	2,99	2,12	0,4658	7,5	68,3	18,7	0,4	1,1	4,0
I-R 25......	0,61	0,99	0,5900	2,0	26,7	33,0	32,4	1,1	4,8
			Rhéoignimbrites.						
RI-MA 1....	0,06	1,29	0,4641	2,8	20,6	55,5	18,1	0,4	2,6
RI-MA 75....	0,04	0,99	0,1963	2,5	30,5	48,8	12,2	0,9	5,1
RI-SV 67....	0,10	2,42	0,1738	3,4	34,4	42,9	11,4	1,2	6,7
RI-R 15....	0,13	1,87	0,1565	2,4	42,1	39,3	9,1	1,4	5,7
			Lave acide.						
L-MA 56.....	0,52	1,86	0,3356	6,5	45,3	35,0	8,3	0,8	4,1
			Laves basiques différenciées.						
LB-O 21.....	1,79	1,36	0,4418	1,5	80,5	9,9	1,5	0,5	6,1
LB-M 15.....	2,08	1,67	0,2692	3,0	64,5	16,6	11,1	0,8	4,0
LB-Rad. 1....	1,30	0,79	0,4968	4,4	76,5	11,4	3,8	1,2	2,7
LB-Rad. 2....	0,16	0,41	0,3561	2,9	86,6	6,1	0,7	0,2	3,5

L'examen de ces résultats permet, notamment, de faire les remarques suivantes :

1° Le rapport $CO_2/(CO_2 + CO)$ est très bas (0,27-0,44) dans les rhéoignimbrites, plus élevé (0,52-0,79) dans les ignimbrites et la lave acide, et encore plus élevé (0,80-0,89) dans les laves basiques. Pour ces dernières, on peut supposer que leur forte teneur en anhydride carbonique est due à l'action oxydante des composés de fer trivalent qui sont abondants dans les différenciés pneumatolytiques. Mais pour les ignimbrites et les rhéoignimbrites, l'écart peut être lié aux hypothèses génétiques qui permettent de considérer la nature du milieu gazeux ambiant, oxygéné ou non.

2° La teneur en hydrogène est aussi plus élevée dans les rhéoignimbrites que dans les ignimbrites (sauf dans I-R 15), ce qui est en accord avec la remarque précédente. Par contre les valeurs trouvées pour l'anhydride sulfureux ne sont pas explicables par ces hypothèses.

3° D'autre part, le volume total des gaz extraits est, en général, plus grand dans les ignimbrites que dans les rhéoignimbrites. Celà est explicable par le refroidissement rapide des débris de verre soudés qui les rendraient particulièrement occlusifs dans les ignimbrites.

Il est donc possible d'établir des relations entre les gaz occlus dans ces roches volcaniques et la mécanique de leur mise en place. Cependant les résultats obtenus sont encore insuffisants pour expliquer l'ensemble des phénomènes et nous nous proposons de poursuivre nos recherches dans ce domaine.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) G. MARINELLI, *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat.*, série A, 68, 1961.

(2) A. RITTMANN, *Boll. Acc. Geoenia, Sc. Nat.*, série IV, 4, 1958, p. 10.

(3) M. CHAIGNEAU, R. FABRE et H. TAIEFF, *Ann. de Géophysique*, 16, 1960, p. 561-564.

(*Laboratoire des Gaz du C. N. R. S., Faculté de Pharmacie, Paris* et *Istituto di Mineralogia, Università di Pisa.*)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Sur une propriété de l'activité magnétique diurne dans les régions de haute latitude (Stations Charcot et Dumont d'Urville).* Note (*) de MM. **André Lebeau** et **Roland Schlich**, présentée par M. Jean Coulomb.

La comparaison de l'activité magnétique en deux stations voisines, de très haute latitude, met en évidence un coefficient de corrélation de l'ordre de 0,95 pour les heures nocturnes et de 0,65 pour les heures diurnes. Un système de courants relativement lointain serait responsable des perturbations observées pendant la nuit; l'agitation diurne, par contre, serait produite par des courants localisés qui, au voisinage du midi local, passeraient à proximité des stations.

L'agitation diurne caractéristique des régions de très haute latitude [1] apparaît nettement sur les enregistrements obtenus pendant l'Année Géophysique Internationale dans les deux stations polaires françaises de Terre Adélie : stations Dumont d'Urville et Charcot dont les coordonnées géomagnétiques sont respectivement 230° 9 E, 75° 6 S et 234° 5 E, 78° 3 S (*fig.* 1).

Nous avons pensé que l'agitation diurne qui est certainement un phénomène très localisé était susceptible de se traduire par des effets instantanés différents en ces deux stations distantes de 320 km seulement. L'agitation nocturne qui correspond à des phénomènes à plus grande échelle conduirait en revanche à des tracés identiques sur les enregistrements magnétiques des deux stations.

La comparaison porte sur quatre mois d'enregistrements de la composante X (1er septembre 1958 au 31 décembre 1958). Nous avons défini pour chaque heure l'intensité de l'agitation par la mesure de l'amplitude horaire en γ [2]. Il nous a semblé inutile d'appliquer aux valeurs mesurées une correction destinée à tenir compte de la variation diurne régulière S_q, comme on tente de le faire dans la détermination des indices K.

A une heure déterminée correspondent donc deux nombres définissant respectivement le niveau de l'agitation à Charcot et à Dumont d'Urville. Soient c_{ij} et d_{ij} ces deux nombres pour l'heure i et le $j^{\text{ième}}$ jour de l'année ($1 \leqq i \leqq 24$, $244 \leqq j \leqq 365$). Nous avons formé pour chaque intervalle d'une heure les quantités suivantes :

$$c_i = \frac{\sum_j c_{ij}}{N}; \qquad d_i = \frac{\sum_j d_{ij}}{N}; \qquad q_i = \frac{\sum_j d_{ij}}{\sum_j c_{ij}};$$

$$r_i = \frac{\sum_j c_{ij}\, d_{ij} - N c_i d_i}{\sqrt{\sum_j c_{ij}^2 - N c_i^2}\sqrt{\sum_j d_{ij}^2 - N d_i^2}};$$

avec N, nombre de données.

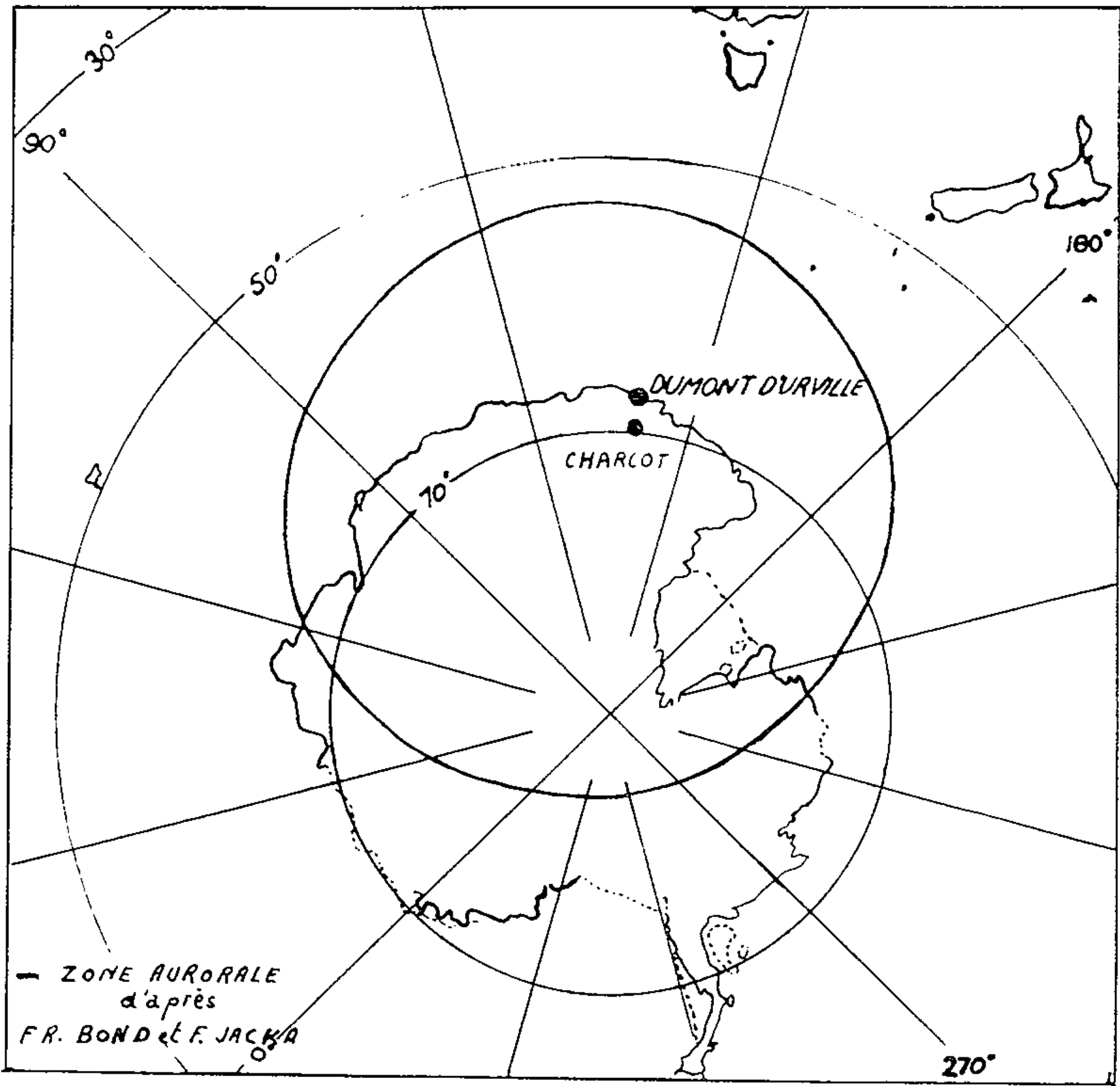

30°
90°
50°
180°
DUMONT D'URVILLE
CHARCOT
70°
ZONE AURORALE d'après F.R. BOND et F. JACKA
0°
270°

Fig. 1.

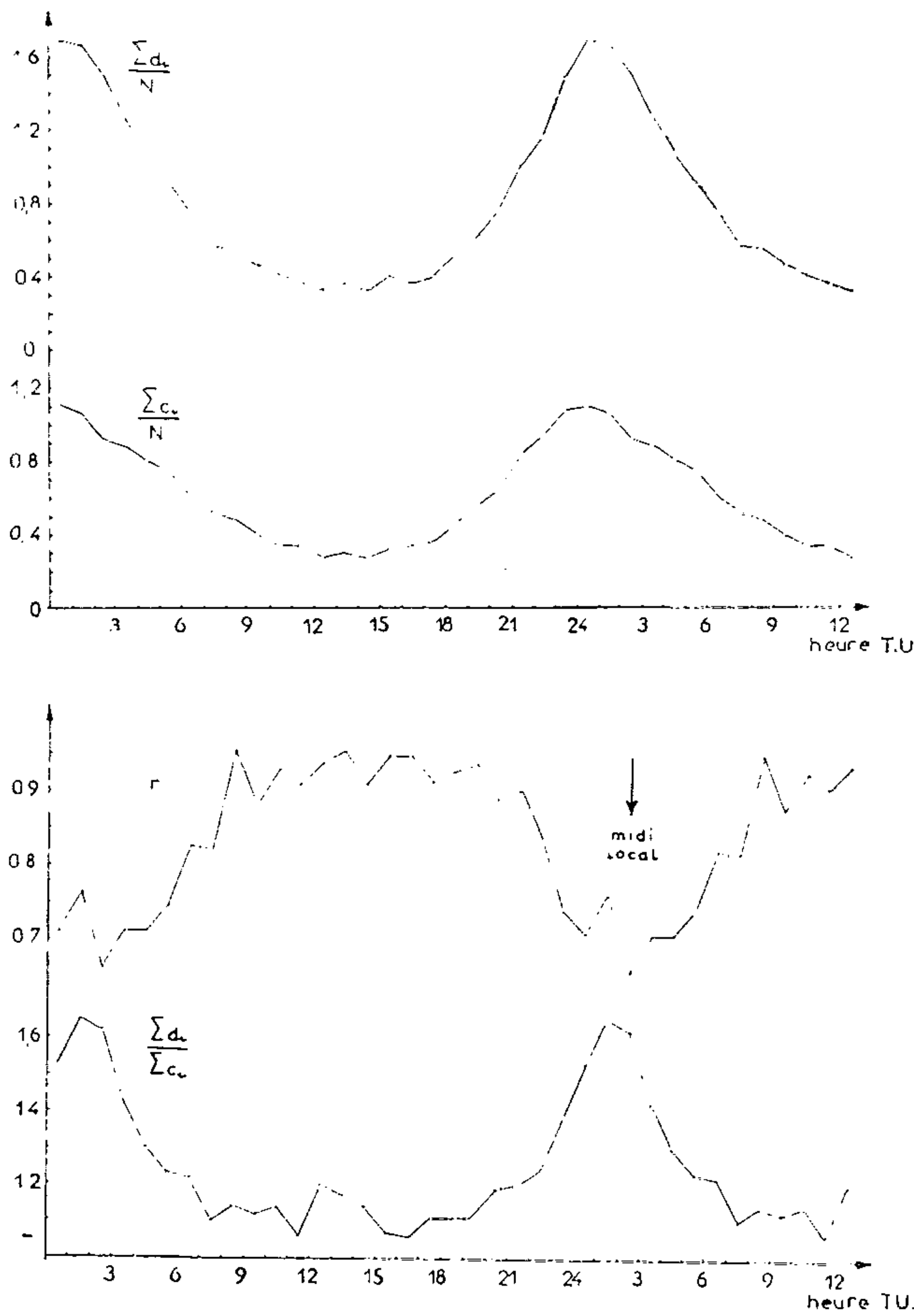

$\frac{\Sigma d_i}{N}$
$\frac{\Sigma c_i}{N}$
heure T.U.
r
midi local
$\frac{\Sigma d_i}{\Sigma c_i}$
heure T.U.

Fig. 2.

La figure 2 donne la variation des quantités c_i, d_i, q_i et r_i en fonction de l'heure T. U. Le maximum d'agitation au voisinage du midi local est nettement marqué sur les courbes d_i et c_i; il semble possible à partir de ces courbes de déterminer l'heure du maximum à 5 mn près. Il se produit à 1 h T. U. à Dumont d'Urville et à 0 h 25 mn T. U. à Charcot.

Le coefficient de corrélation r_i caractérise l'identité des phénomènes observés aux deux stations. Pendant les heures nocturnes il est à peu près constant et indique un degré de corrélation très élevé ($r \simeq 0,92$). A partir de 20 h T. U. il décroît brusquement pour atteindre un minimum voisin de 0,65 au voisinage de 2 h 30 mn T. U. Cette diminution de la valeur du coefficient de corrélation correspond à la présence d'agitation diurne; elle s'accompagne d'un relèvement du rapport des niveaux d'agitation à Dumont d'Urville et à Charcot, rapport qui est caractérisé par q_i.

Tout se passe comme si un système de courants relativement lointain était responsable des perturbations observées pendant les heures de nuit. Ce système de courants qui pourrait être localisé dans la zone aurorale produit des effets sensiblement identiques aux deux stations. En revanche l'agitation diurne serait produite par une zone de courants d'extension restreinte qui, au voisinage du midi local, passerait à proximité des deux stations. Le rapport des intensités à Charcot et à Dumont d'Urville semble indiquer que la trajectoire du centre de cette zone passe au Nord de la station Dumont d'Urville.

Les calculs ont été effectués sur ordinateur I. B. M. 650.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) P. N. MAYAUD, *Activité magnétique dans les régions polaires, Expéditions polaires françaises*, Résultats scientifiques S IV 2.

(2) R. SCHLICH, *Étude des observations réalisées à la station Charcot*, Publication A. G. I., série III, fasc. 1, p. 1-55 à 1-60.

(Institut de Physique du Globe de Paris.)

MÉTÉOROLOGIE. — *Études de Météorologie synoptique concernant la région toulousaine.* Note de MM. **Roger Dargent**, **Max Eychenne**, Mlle **Denise Foissac**, MM. **Guy Lacaze**, **Jean Lacaze**, Mlle **Colette Robert** et M. **André Rodriguez**, présentée par M. Charles Maurain.

Nous avons utilisé les documents originaux mis à notre disposition par la Météorologie nationale, cartes synoptiques au sol, cartes pilots (vent jusqu'à 3 000 m), radiosondages de Bordeaux, Châteauroux et Nîmes, fac-similés des cartes d'altitude, des cartes masses d'air et des cartes « tropopause » établies à Paris, Bulletin quotidien d'Études, et aussi des documents locaux, comme les Compte rendus quotidiens des stations de Toulouse-Blagnac, Toulouse-Francazal et de l'Observatoire astronomique de Toulouse, ou régionaux, comme les relevés de chutes de grêle communiqués par les Directeurs des Services agricoles départementaux.

Un réseau de trois microbarographes Fuess, permettant d'étudier les mouvements ondulatoires de périodes comprises entre 5 et 75 mn a été installé à Toulouse (Université), Muret et Toulouse-Francazal.

Enfin, l'une de nous a fait une campagne systématique de vols et de mesures en avion et en planeur, dans la région de la montagne Noire.

Le but général recherché a été d'obtenir des précisions sur les liens entre les phénomènes dynamiques, couramment appelés synoptiques, et des événements de l'échelle de 10 à 100 km, averses ou orages, ondes au sol ou en altitude.

Les résultats obtenus concernent la région toulousaine et peuvent donc, au moins en partie, être inapplicables ailleurs. Ils sont relatifs, pour les passages de fronts froids et pour les ondes de pression au sol, au second semestre 1961; pour les orages aux dix derniers mois de 1961 et pour les ondes en altitude à l'année 1er mars 1961-28 février 1962.

Quarante passages de fronts froids ont été étudiés, 19 d'entre eux n'ont provoqué sur la région ni averses, ni orages. Sur ces 19, 13 n'étaient pas liés à des poussées froides en altitude intéressant la région; les 6 autres étaient liés à des poussées froides d'altitude de secteur Nord ou de secteur Ouest chevauchant les Pyrénées. Les conditions relatives aux 21 autres passages de fronts froids étaient différentes.

Cinquante et une journées orageuses, des manifestations orageuses ayant été relevées au moins dans l'une des deux stations toulousaines de la Météorologie nationale, ont été étudiées. On y a ajouté les journées à chute de grêle ayant intéressé la Haute-Garonne et les départements voisins. En l'absence de front froid, l'instabilité conditionnelle a été très importante, dans la moitié des cas seulement, sur les sondages de Bordeaux

et Nîmes, dont l'interpolation pour Toulouse semblait alors possible. Lors de passage de fronts froids, on a trouvé des cas de stabilité à travers la plus grande partie de la troposphère, l'aspect purement dynamique du phénomène frontal étant alors peut-être prépondérant. Corrélativement, les trois cas de grêle destructrice et généralisée [cas G, 2 de la publication (1)] ayant intéressé le Sud-Ouest en 1961 (26 et 31 mai, 2 juillet) sont liées à des invasions froides de secteur Sud [le cas G, 1 de (1) ne s'est pas produit en 1961], mais non à des courants-jets (on ne peut rien dire non plus sur l'existence dans ces trois cas d'instabilité conditionnelle à Toulouse).

Les ondes de pression décelées par nos microbarographes sont liées aux courants-jets surplombant la région. Le rôle de la chaîne des Pyrénées est mis en évidence par la disparition des ondes lorsque le jet lui est parallèle et par le lien entre les périodes des ondes et la direction du jet : s'il est de secteur Sud, la période peut aller de 5 à 30 mn (maximum de fréquence : 15 mn, la direction dominante étant Sud-Ouest - Nord-Est); s'il est de secteur Nord, la période moyenne est de 45 mn mais l'étalement des périodes est plus grand et les ondes moins régulières (direction dominante Nord-Ouest - Sud-Est; existence d'ondes en amont des Pyrénées). Le passage d'un front, chaud ou froid, provoque des « jumps » et des ondes très irrégulières en amplitudes et en périodes. D'autres « jumps » se produisent lors d'averses, d'orages, et d'invasions froides en altitude.

A la montagne Noire, les ondes de plus grandes amplitudes dans la moyenne troposphère sont liées, soit à la concomitance d'un courant-jet Nord-Ouest - Sud-Est intéressant la région et surplombant la bordure orientale d'un anticyclone, et d'une poussée froide en altitude de Nord-Est, soit à l'arrivée d'un front chaud venant d'Ouest. Dans le cas du vent d'autan, des rotors se forment sur le versant Nord de la montagne Noire. S'ils ne sont pas turbulents, leur onde enveloppe n'intéresse qu'une couche de très faible épaisseur mais est, à l'origine, de très grande amplitude. Cependant, d'après les théories, jusqu'ici publiées, des ondes de relief, il ne semble pas qu'il s'agisse alors d'une onde de résonance, car le vent d'autan présente un minimum de vitesse très accusé vers 1 500 m au-dessus du sol.

(1) J. LACAZE et P. TARDIEU, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2583.

PÉDOLOGIE. — *Les sols rouges paléoclimatiques de la terrasse würmienne rhénane alsacienne.* Note (*) de M. **Robert Marocke**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Les sols rouges situés sur la Basse-Terrasse rhénane alsacienne, sont à considérer comme une formation paléoclimatique entrant dans la constitution de systèmes pédologiques polycycliques. Les conditions spécifiques de gisement de l'horizon fossile, le type de coloration et la nature minéralogique des argiles sont à la base de cette nouvelle interprétation.

Les dépôts alluviaux rhénans d'âge würmien de l'Alsace du Sud [1] portent deux formations de sols : entre Huningue et Neuf-Brisach, une zone où prédominent des sols rouges, entre Neuf-Brisach et Marckolsheim, une zone à prédominance de sols de teinte grise.

Ces deux formations sont différentes quant à la nature de leurs matériaux, leur âge et leur genèse : elles présentent cependant un soubassement commun, constitué par un poudingue fortement calcaire, qui se situe à la hauteur des anciennes limites de balancement de la nappe phréatique. Les sols rouges présentent une coloration intense, un taux élevé d'éléments grossiers (graviers) profondément altérés ainsi qu'une teneur faible ou nulle en calcaire, l'inverse étant vrai pour les sols gris. Le gisement des sols rouges est sensiblement identique, qu'il s'agisse de ceux situés sur le niveau supérieur A (zone forestière) ou du niveau inférieur B (zone des cultures) de la Basse-Terrasse.

Leur profil-type peut se résumer comme suit :

Hor. A : 25 cm, gris brun à gris noir, plus ou moins humifère, peu ou pas calcaire, graviers rhénans non altérés.

Hor. (B) : 45 cm, brun à brun roux, peu ou pas calcaire, graviers rhénans non altérés.

Hor. B fos. : 40 cm, rubéfié, peu (à la suite d'une recalcification secondaire ou pas calcaire, graviers rhénans fortement altérés dont ne subsiste que la trame siliceuse (« cailloux allégés »), à l'exclusion toutefois des graviers quartzitiques qui ne sont que faiblement corrodés.

Hor. D/Ca fos : 50 cm, gris blanc, fortement calcaire, graviers rhénans non altérés, cimentés ensemble par un tuf calcaire (poudingue).

Hor. D : de très grande épaisseur, grisâtre, calcaire, sables et graviers rhénans non altérés.

Les caractéristiques analytiques d'une telle formation polycyclique située sur le niveau inférieur de la Basse-Terrasse [2] sont consignées dans le tableau I (résultats exprimés en pour-cent de terre fine sèche)

Ces sols ont soulevé très longtemps des problèmes d'ordre pédologique; ils furent tantôt qualifiés de sols podzolisés, tantôt de terra rossa podsolée. Cependant, un examen plus détaillé, montre que nous avons affaire à une

TABLEAU I.

Horizons	A.	(B).	B fos.	D/Ca fos.
Terre fine (< 2 m/m)	83	75	45	47
Argile (< 2 μ)	21,1	20,5	40,4	5,7
Limon (2-20 μ)	14,7	13,8	7,0	1,7
Sable très fin (20-50 μ)	12,0	8,3	5,5	2,8
Sable fin (50-200 μ)	25,9	33,6	20,9	14,0
Sable grossier (200-2 000 μ)	23,9	23,0	24,1	34,5
Calcaire total	Traces	Traces	1,0	40,0
Mat. organ. totales	2,4	0,8	1,0	1,3
Fer libre (Deb)	0,7	1,0	2,3	0,3
pH	6,8	6,3	7,7	8,4

formation polycyclique comportant une superposition de deux formations distinctes et sans liens pédogénétiques. En effet, l'horizon rubéfié (B. fos.) qui se signale par ses teneurs élevées en argile et en fer, est fossile. Il ne s'agit donc pas, pour cet horizon, d'une accumulation (horizon illuvial) par suite d'une migration de ces éléments à partir des horizons supérieurs, mais bien de produits résiduels résultant de processus d'altérations et de rubéfactions ayant eu lieu *in situ*, sous des conditions climatériques particulières, à caractère au-moins subtropical. Cette absence évidente de tout profil éluvial est l'un des points qui plaide en faveur de cette nouvelle interprétation. Il convient d'y ajouter les arguments suivants :

a. l'impossibilité d'une altération et rubéfaction de matériaux situés en profondeur, sans que les horizons supérieurs en soient affectés [la présence de quelques graviers altérés brisés dans les horizons A ou (B) est fortuite et découle de remaniements postérieurs à la formation des sols rouges];

b. une coloration de l'horizon rubéfié (5 YR 3/4) [3] qui, sous nos latitudes du moins, est absolument étrangère à celle qu'on observe pour les processus pédogénétiques postglaciaires, où les coatings des sols lessivés n'atteignent qu'une intensité maximale de coloration de l'ordre de 7 1/2 YR.

c. une différenciation essentielle entre les deux formations quant à la nature minéralogique de leurs argiles et leur degré d'altération. La vermiculite est le seul type d'argile entrant dans la composition de l'horizon B fos.; sa teneur en quartz très fin est moyenne. Pour les horizons supérieurs, les diverses argiles se répartissent comme suit : 20 % de vermiculite, 40 % de chlorite et 40 % d'interstratifiés CV; le quartz très fin est abondant [4].

L'ensemble de ces observations nous permet de conclure, pour la partie méridionale de la terrasse würmienne alsacienne, à l'existence d'un système de sols polycycliques comportant une formation rubéfiée (B fos.) paléoclimatique, en place et recouverte par des matériaux plus récents; à partir de ces derniers se sont formés au courant du Postglaciaire des sols bruns qui marquent une tendance évolutive vers les sols bruns faiblement lessivés (Parabraunerde).

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) L'altitude de la terrasse rhénane würmienne alsacienne décroît de l'amont vers l'aval suivant une pente de l'ordre de 1,8 ‰ : à la hauteur de Marckolsheim la terrasse est ennoyée par des alluvions récentes. Pour les mêmes limites, la plaine alluviale ne présente qu'une pente de 0,95 ‰.

(2) P. ANNE et R. MAROCKE, *Régions des collines sous-vosgiennes et de la plaine d'Alsace, VIe Congrès international de la science du sol, Excursion région Est*, Notice no II, Paris, 1956, p. 52-54.

(3) MUNSELL, Soil Colors Charts, Baltimore.

(4) J. FRANC DE FERRIERE, *Minéralogie des argiles de quelques sols de France*, Services agronomiques de la Société Commerciale des Potasses d'Alsace, Mulhouse, janvier 1960.

(*Station d'Agronomie, Colmar.*)

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Contribution à l'étude inframicroscopique du* Tribonema æquale (*Pasch.*). Note (*) de Mlle **Marcelle Lefort**, présentée par M. Roger Heim.

Poursuivant mes recherches sur les relations, chez les Algues, entre l'infrastructure des chloroplastes et la composition pigmentaire, j'ai étudié une espèce du groupe des Xanthotricales : *Tribonema æquale* (Pasch.) dont la formule pigmentaire ne diffère d'une plante supérieure ou d'une Chlorophycée que par l'absence de chlorophylle B. Cette Algue possède des filaments non ramifiés, composés de cellules cylindriques de 16 μ environ de long sur 3,5 à 4 μ de large. Chaque article contient de deux à quatre chloroplastes en position pariétale.

La figure 1 représente une coupe longitudinale dans un de ces articles, après fixation permanganatée et inclusion dans l'araldite. Les chloroplastes, de forme lenticulaire, sont limités, comme à l'ordinaire, par une double membrane plastidiale et mesurent environ 3 μ de long sur 1 μ de large. On distingue sur l'électromicrographie, au sein d'une matrix dense et granuleuse, tout à fait semblable à celle qu'on peut observer dans les chloroplastes des Algues Chlorophycées ou ceux des Plantes supérieures, de six à dix couches de lamelles parallèles entre elles, allongées selon le grand axe du chloroplaste. Ces couches denses sont composées chacune de quatre feuillets (*fig.* 2) : deux lames latérales minces et deux lames centrales ayant une épaisseur sensiblement double des précédentes; l'ensemble mesure de 300 à 400 Å. Les couches restent généralement indépendantes sur toute leur longueur; on observe, cependant, parfois, des passages d'une lamelle à la couche voisine comme dans les chloroplastes des figures 3 et 4. On notera, en outre, qu'aux extrémités les couches ont tendance à devenir solidaires. Celle qui est la plus proche de la membrane semble la doubler sur tout son pourtour; elle n'est pas interrompue à l'extrémité du chloroplaste (*fig.* 4 et 5). En coupe transversale l'emboîtement des lamelles est grossièrement comparable à celui des écailles d'un bulbe d'oignon, ce qui n'est pas sans rappeler l'organisation lamellaire des chloroplastes de *Fucus* [1].

Les couches feuilletées ont toutes la même composition structurale et il n'est pas possible de distinguer des zones dites de grana comme chez

Explication des figures.

Fig. 1 (G × 64 500). — Portion de coupe longitudinale dans un article de *Tribonema æquale*. *Chl.*, chloroplastes en position pariétale, pourvus d'une membrane double *MePl.* et composés de couches de quatre lamelles *C.*; *Mi.*, mitochondries.

Fig. 2 (G × 101 500). — Détail des couches de lamelles avec les deux feuillets pariétaux minces et les deux feuillets centraux d'une épaisseur sensiblement double.

1

c

Me.Pl

Mi

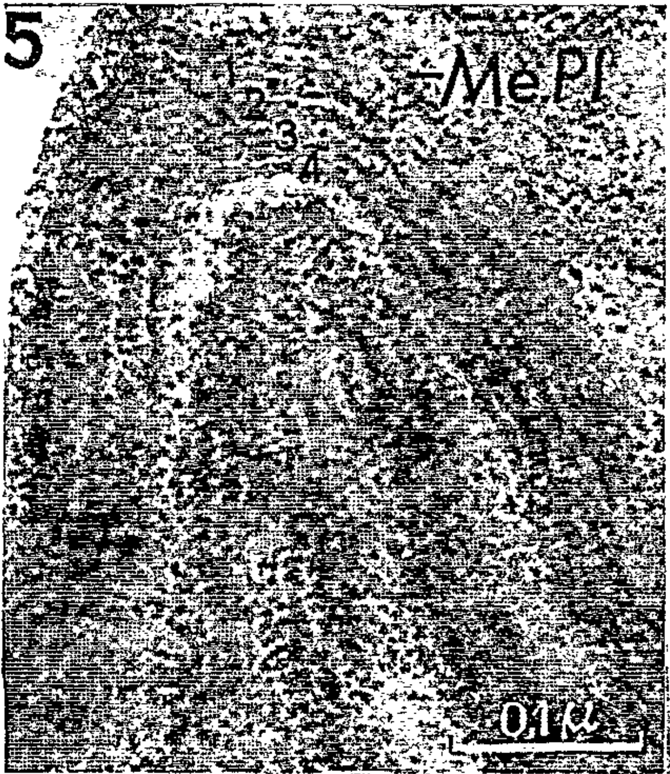
c

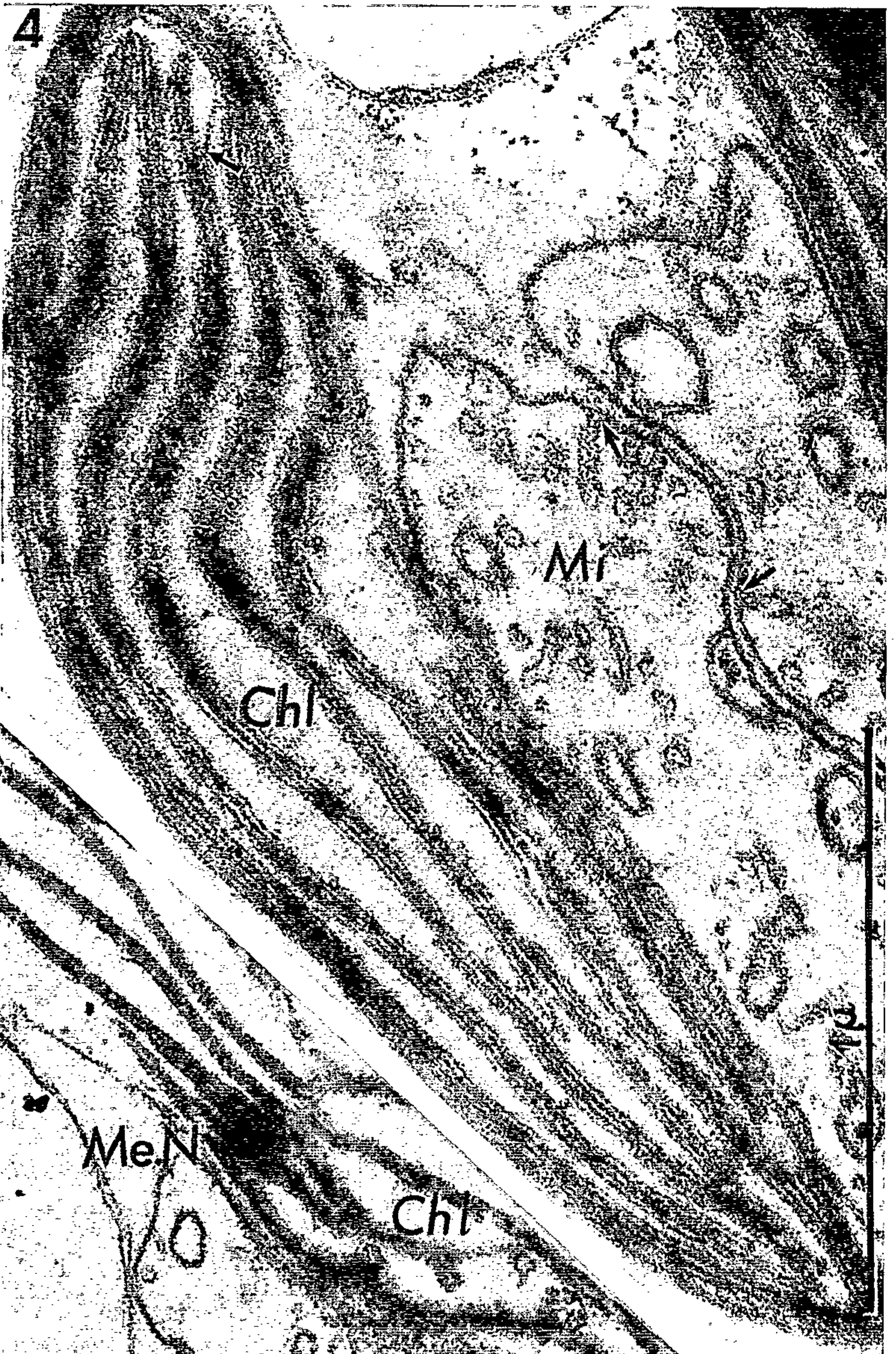
Chl

Chl

1μ




5
1
2
3
4
Me Pl
0,1 μ


4
Chl
Mi
1μ

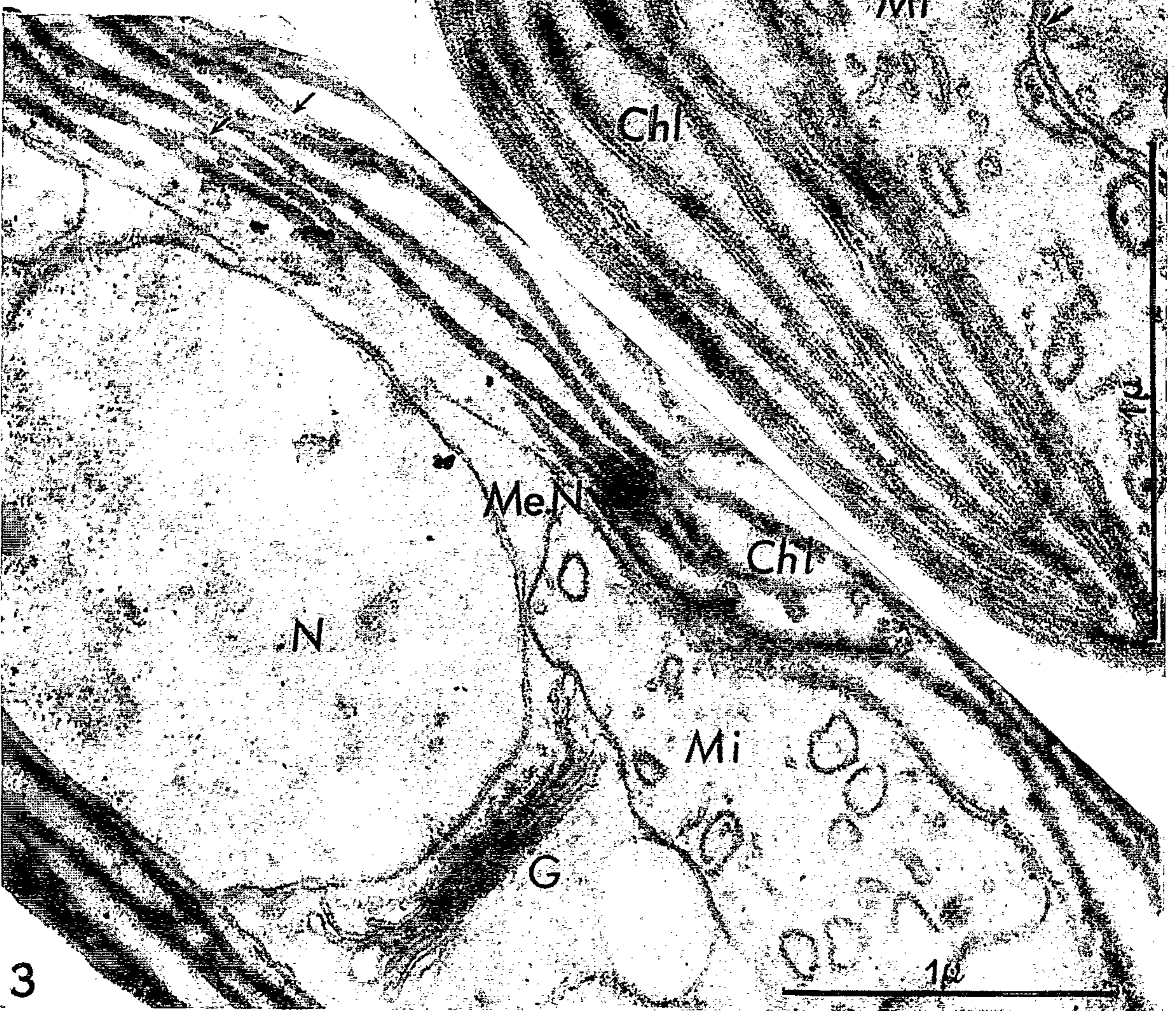

3
Me.N
Chl
N
Mi
G
1μ

Fig. 3 (G × 45150). — Coupe longitudinale au niveau du noyau *N.* avec sa double membrane nucléaire *Me. N.* En *G.* appareil de Golgi. On reconnaît les chloroplastes lamellés *Chl.* et, indiqués par les flèches, le passage de lamelles d'une couche à la couche voisine.

Fig. 4 (G × 66150). — *Chl.*, chloroplastes enserrant deux grosses mitochondries où l'on distingue des profils en tubules (flèches) formés par invagination du feuillet interne de la membrane et des profils circulaires correspondant à des cavités dans l'organite.

Fig. 5 (G × 151200). — Extrémité d'un chloroplaste de *Tribonema* où la couche la plus externe doublant intimement la membrane plastidiale est sans solution de continuité.

les Plantes supérieures, à moins de considérer chaque couche comme un immense granum. On assiste donc à une simplification importante de l'organisation plastidiale, par rapport à celle des chloroplastes des Plantes supérieures ou même des Chlorophycées. Sur aucune de nos micrographies nous n'avons pu distinguer un pyrénoïde, soit que cette espèce n'en possède pas, soit que les conditions de culture n'en permettent pas la différenciation [2]. On notera évidemment aussi l'absence d'amidon, caractère commun à toutes les Xanthophycées. La structure fine des couches de lamelles dans les chloroplastes du *Tribonema* est extrêmement voisine non seulement de celle de *Fucus* [1], mais aussi de celle de *Vaucheria* [3]. Sans pouvoir affirmer que l'organisation en couches indépendantes de deux lamelles épaisses centrales et de deux lamelles fines latérales est liée, dans ces trois genres, à l'absence de la chlorophylle B, on doit cependant noter cette relation et cette similitude.

On distingue, en outre, dans les cellules du *Tribonema æquale*, un noyau (*N*, *fig.* 3) pourvu d'une double membrane et où s'observent parfois les masses chromosomiques. Contre le noyau (*fig.* 3) on reconnaît la structure feuilletée d'un appareil de Golgi. Enfin remplissant presque l'espace cytoplasmique entre les chloroplastes, on distingue des organites (*Mi*, *fig.* 1, 3 et 4) de 1 à 1,5 μ, cernés d'une double membrane. Ils possèdent de nombreux profils circulaires à membrane double comme dans la figure 4 et des tubules à membrane simple, dont la relation avec le feuillet interne de la membrane ne paraît pas douteuse. Ces derniers tubules comparables aux cristæ mitochondriaux nous permettent, pensons-nous, d'affirmer que ces organites sont assimilables à des mitochondries. Les profils circulaires que nous observons sur nos préparations fixées au permanganate de potassium correspondent probablement aux zones plus claires visibles sur les microphotographies (non présentées) après fixation osmique. Avec ce dernier type de fixation, contrairement au permanganate de potassium, la matrix des mitochondries apparaît extrêmement contrastée à l'exception des aires de moindre densité qui représenteraient des cavités dans l'organite.

Le chondriome de ce *Tribonema* semble donc constitué d'organites tout à fait remarquables tant par leur taille importante que par leur infrastructure jamais encore signalée chez les Algues. Nous remarquerons alors que nous n'observons rien qui puisse être assimilé aux physodes.

Il est en fait très difficile d'identifier en microscopie électronique ces éléments dont l'aspect et le rôle ont déjà fait l'objet de nombreuses discussions en cytologie classique (4). Aucun organite, dans nos préparations du *Tribonema æquale*, ne rappelle en tout cas la structure que Leyon et Wettstein ont cru pouvoir interpréter, chez les *Fucus*, comme des physodes.

En conclusion : Nous avons pu démontrer que chez les Xanthophycées, la disparition de la chlorophylle B dans la composition pigmentaire, correspond à une simplification de l'organisation lamellaire du chloroplaste qu'on ne peut manquer de rapprocher de celle trouvée chez d'autres Algues également dépourvues de chlorophylle B comme des *Vaucheria*, *Fucus* et même *Euglena*. En outre, nous avons observé pour la première fois, chez le *Tribonema æquale* la présence d'un chondriome remarquable dont le rôle physiologique reste à préciser.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) H. Leyon et D. von Wettstein, *Z. für Naturforsch.*, 9 *b*, 1954, p. 7.

(2) Il est en effet bien connu qu'en milieu de culture trop riche on n'observe pas la différenciation du pyrénoïde.

(3) E. Heitz, *Z. Zellforschung, Dtsch.*, 53, 1961, p. 444-448.

(4) M. Chadefaud, *Thèse*, 1935, p. 264.

(*Institut de Botanique de la Faculté des Sciences, Orsay.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude de l'anthracnose du Melon. Comparaison du métabolisme pectique dans les différents organes de plantules saines et parasitées par* Colletotrichum lagenarium *(Pass). Ell. et Halst.* Note (*) de M. **André Touzé**, présentée par M. Raoul Combes.

La nature et l'activité des enzymes pectiques, les teneurs en « substances pectiques totales » ont été déterminées dans les différents organes des plantules de Melons sains et infectés prises au stade 2-3 feuilles. L'activité de la pectine-méthylestérase est fortement accrue dans les tissus parasités et s'accompagne d'une diminution concomitante des matières pectiques; aucune activité polygalacturonasique n'a pu être mise en évidence.

La production d'enzymes pectiques et cellulolytiques par les micro-organismes pathogènes, leur rôle dans le développement des maladies parasitaires correspondantes sont des problèmes qui, ces dernières années, ont fait l'objet de recherches intensives. En particulier, Winstead et Mac Combs (1) signalent, en 1960, que les champignons responsables de l'anthracnose des Cucurbitacées, cultivés sur différents milieux ou sur des tranches de Concombre, sécrètent ces enzymes. Lors de la parution de cet article, des travaux en cours sur ce sujet m'ont permis d'aboutir à des résultats du même ordre.

Compte tenu de ces premières données, j'aborderai, dans cette Note, l'étude de la répartition et de l'activité des enzymes pectiques dans les différents organes de plantules de Melons sains et atteints d'anthracnose. J'envisagerai, parallèlement, si l'action de ces enzymes entraîne des changements quantitatifs dans les teneurs en matières pectiques de ces mêmes tissus.

Les conditions de culture de l'hôte et du parasite, celles des récoltes et de la stabilisation du matériel ont été fixées précédemment (2).

Les déterminations analytiques concernent la mesure de l'activité de la pectine-méthylestérase, la recherche de la polygalacturonase et l'estimation de la teneur en matières pectiques.

L'activité de la pectine-méthylestérase a été mesurée par le dosage des groupements esters hydrolysés. On porte pendant 3 h, à 30°C, au bain-marie à agitation, des milieux répondant aux compositions ci-après :

	Essais.	Témoins.
Solution de pectine (Nutritional Biochemicals Corporation, teneur en méthoxyles 7,7 %) à 2 % dans le tampon de Mac Ilvaine dilué cinq fois et de pH final 5,2 (ml)	15	15
Suspension aqueuse à 0,5 % du tissu considéré ajustée à pH 7,0 (ml)	15	–
Suspension aqueuse à 0,5 % du tissu considéré portée 15 mn à 100°, ajustée à pH 7,0 (ml)	–	15
Antiseptique (toluène) (gouttes)	3	3

On titre ensuite les groupements carboxyles apparus en ramenant à pH 7,0, sous le pH-mètre à électrode de verre, par addition de soude 0,05 N.

Les résultats exprimés en milliéquivalents de groupements esters hydrolysés, et rapportés, soit à 1 g d'azote protéique, soit à l'azote protéique de 100 échantillons, figurent dans le tableau I.

TABLEAU I.

Nature de l'échantillon.	Activités rapportées à 1 g d'azote protéique. S.	P.	Δ.	Activités rapportées à l'azote protéique de 100 échantillons. S.	P.	Δ.
Plantules entières	13,3	20,6	+ 54,9	4,9	8,4	+ 71,4
Parties épicotylées	9,8	16,5	+ 68,4	2,8	3,4	+ 21,4
Cotylédons	18,7	27,2	+ 45,4	1,3	1,8	+ 38,5
Hypocotyles	7,6	15,8	+106,6	0,1	0,3	+200,0
Racines	9,2	13,1	+ 42,4	0,2	0,3	+ 50,0

S, échantillon sain; P, échantillon parasité; Δ, différence en pour-cent exprimée par rapport à l'échantillon sain.

L'activité de la pectine-méthylestérase est fortement accrue dans tous les tissus du « complexe hôte-parasite ». Quel que soit le mode d'expression retenu, les différences par rapport à l'échantillon sain sont significatives; ce sont les hypocotyles qui accusent les différences les plus marquées ([3]).

La recherche de la polygalacturonase, basée sur le dosage des groupes réducteurs formés aux dépens de l'acide pectique pris comme substrat, a été effectuée selon la méthode de Jansen et Mac Donnell modifiée, décrite par Winstead et Walker ([4]). Aucune activité polygalacturonasique n'a pu être mise en évidence dans les plantes saines et malades prises à un stade avancé de l'infection. Toutefois, avant de conclure définitivement à l'absence de l'enzyme, il serait nécessaire d'en effectuer la recherche dans les tissus récemment envahis par le parasite.

TABLEAU II.

Nature de l'échantillon.	Sain.	Parasité.	Δ (%).
Plantules entières	170,2	49,9	−76,5
Parties épicotylées	142,7	87,6	−38,6
Cotylédons 1	26,7	23,1	−13,5 (Récolte 1960)
Cotylédons 2	24,1	27,6	+14,5 (Récolte 1961)
Hypocotyles	13,1	8,1	−38,2
Racines	23,3	17,3	−25,7

Δ = différences en pour-cent exprimées par rapport à l'échantillon sain.

L'extraction des « substances pectiques totales » a été faite à 80°C par HCl 0,05 N, d'après la méthode de Kertesz ([5]). Les extraits sont précipités par l'acétone et le floculat lavé par l'alcool à 60 %, par centrifugation, autant de fois qu'il est nécessaire pour éliminer toute trace de HCl.

Le précipité séché sous vide est repris par l'eau et la teneur en matières pectiques est déterminée par titration des carboxyles libres et estérifiés selon Deuel [6]. Les résultats, exprimés en milligrammes de pectine pure par rapport au poids sec de 100 échantillons des différents organes, sont rassemblés dans le tableau II.

L'installation du parasite dans la plante hôte s'accompagne d'une forte diminution de la teneur en substances pectiques des différents organes. Les cotylédons font exception et conduisent à des valeurs différentes suivant les récoltes; ceci peut s'expliquer par l'état de flétrissement plus ou moins avancé de ces organes transitoires au stade de prélèvement des plantules.

En résumé, ce travail met en évidence un ensemble de faits qui laissent supposer l'importance du rôle des enzymes pectiques dans le développement de l'anthracnose du Melon.

Une étude de l'évolution des enzymes pectiques en fonction du temps d'infection et des recherches similaires sur les enzymes cellulolytiques, actuellement en cours, devraient permettre de renforcer l'hypothèse selon laquelle l'installation du parasite ne serait pas seulement mécanique mais pourrait aussi faire intervenir des processus biochimiques.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) N. N. WINSTEAD et C. L. MAC COMBS, *Phytopathology*, 50, 1960, p. 659.

(2) A. TOUZÉ, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2114.

(3) Rappelons que ce sont ces mêmes organes qui, du point de vue de la teneur en acides aminés libres, présentent les plus fortes variations (7).

(4) N. N. WINSTEAD et J. C. WALKER, *Phytopathology*, 44, 1954, p. 153.

(5) Z. I. KERTESZ, *The pectic substances*, Interscience Publishers, 1951.

(6) H. DEUEL, *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.*, 34, 1943, p. 41.

(7) A. TOUZÉ, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 920.

(*Laboratoire de Physiologie végétale, B. M. P. V., Faculté des Sciences, Toulouse.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Identification des sucres simples chez l'Aune glutineux* Alnus glutinosa *Gaertn. par chromatographie sur papier.* Note de M. **Guy Pizelle**, présentée par M. Raoul Combes.

Une revue bibliographique (1) nous a permis de constater que Quispel (2), seul à notre connaissance, avait abordé la question de l'influence des sucres dans la nodulation de l'Aune. A ce sujet, il nous a paru intéressant de connaître d'abord les sucres naturellement présents chez cet arbre. L'étude a porté sur la tige, la racine et les nodules de l'Aune glutineux.

Le matériel végétal a été récolté en automne sur des sujets adultes croissant spontanément.

Les racines ont été nettoyées et les amas de nodules dissociés et triés de façon à ne conserver que les nodules jeunes reconnaissables à leur écorce encore peu colorée et à leur section blanchâtre.

Tiges, racines et nodules ont été fixés séparément dans l'alcool à 80° bouillant en présence de carbonate de calcium. Après fixation, le matériel desséché à l'étuve à 35°C a été finement pulvérisé et soumis à trois extractions successives par l'alcool à 50° au bain-marie à 60°C.

Liquides de fixation et d'extraction ont été réunis et concentrés sous vide à une température inférieure à 40°C. Les trois extraits obtenus, limpides mais colorés en brun rougeâtre pour les nodules, saumon pour les racines et brun jaune pour les tiges, ont été soumis à la chromatographie.

La séparation des sucres a été réalisée par chromatographie ascendante ou descendante sur papier Whatman n° 1 selon les méthodes décrites dans les manuels de Block (3) et de Linskens (4). Les mélanges solvants utilisés ont été essentiellement :

1. *n*-butanol-pyridine-eau (6-4-3).
2. Acétate d'éthyle-pyridine-eau (2-1-2).
3. Collidine-lutidine-eau (1-1-2).
4. Isopropanol-pyridine-eau-acide acétique (8-8-4-1).
5. Phénol saturé d'eau + NH_3 et CNH, employé comme second solvant en chromatographie bidimensionnelle.

Développés avec chacun des solvants cités, les chromatogrammes d'extraits de tige, racine et nodules présentaient entre eux une grande similitude. Ils pouvaient être schématiquement décomposés en quatre fractions.

Une fraction colorée qui migrait rapidement sous forme d'une traînée continue ($R_f > 0,60$ dans le solvant 1 en chromatographie ascendante). Responsable de la coloration des extraits, elle réagissait avec plusieurs

révélateurs des substances phénoliques. Nous n'en n'avons pas ici poussé l'étude plus avant mais il semblait bien que la composition de cette fraction « phénolique » était différente dans les extraits de tige, de racine et de nodules.

Trois autres fractions, de nature glucidique celles-là, révélées par les réactifs généraux des sucres et dont voici la position sur les chromatogrammes développés avec le solvant 1 en migration ascendante :

fraction I : $0{,}20 < R_f < 0{,}55$;
fraction II : $0{,}08 < R_f < 0{,}15$.
fraction III : $R_f < 0{,}06$.

Dans un premier temps, l'identification de ces fractions glucidiques a été faite conjointement à partir des extraits initiaux. Ensuite, pour les racines et les nodules nous avons poursuivi isolément l'étude de chacune des trois fractions éluées puis concentrées à partir de chromatogrammes développés dans le solvant 4.

Fraction I : Elle se résolvait pour les trois extraits en quatre sucres : saccharose, glucose, fructose, xylose. Ont servi à l'identification de ces sucres :

— l'emploi de témoins chromatographiés conjointement ou en surcharge dans les extraits avec les différents solvants;

— les colorations obtenues avec différents révélateurs : paraanisidine-acide phosphorique; phloroglucine-acide trichloracétique; orcine-acide trichloracétique; aniline-acide phtalique; aniline-acide oxalique; acide barbiturique-acide acétique, ce dernier réactif est préconisé par Drozdz ([4]) comme spécifique du xylose.

Le xylose, comme les trois autres sucres, apparaît donc ici à l'état libre; nous avons d'ailleurs vérifié que nos méthodes d'extraction ne libéraient pas ce pentose des polysaccharides où il se trouve normalement engagé, en prenant comme témoin des rameaux de Hêtre.

D'après l'intensité des taches obtenues, le saccharose apparaissait comme le sucre le plus abondant dans la tige, la racine et les nodules. La tige se montrait plus riche en glucose et fructose que la racine et les nodules. La teneur en xylose était pratiquement égale pour les trois organes.

Fraction II : Représentée par une seule tache, cette fraction montrait dans les trois extraits les caractères du raffinose, même migration dans les différents solvants, coloration positive avec les réactifs des oligosides contenant des cétoses. Soumise à l'hydrolyse par H_2SO_4 N, cette fraction libérait en proportion sensiblement égale galactose, glucose et fructose.

Fraction III : Elle n'a pu être identifiée. Migrant peu, réagissant positivement avec les réactifs des polyosides contenant des cétoses, cette fraction libérait par hydrolyse essentiellement du galactose, du glucose et du fructose avec prédominance de galactose.

D'après ces résultats, il ne semble pas y avoir de différence qualitative dans la composition en sucres simples des extraits de tiges, racines et nodules d'Aune glutineux. On y trouve des constituants glucidiques fréquents sinon constants chez les végétaux, à savoir fructose, glucose, saccharose, raffinose; la présence de xylose à l'état libre par contre conférerait à l'Aune un caractère biochimique original.

(1) G. PIZELLE, *Bulletin de l'E. N. S. A.*, Nancy, 2, fasc. 2, 1960, p. 20.
(2) A. QUISPEL, *Acta Bot. Neerl.*, 3, nº 4, 1954, p. 513.
(3) R. J. BLOCK, E. L. DURRUM et G. ZWEIT, *A manual of paper chromatography and paper electrophoresis*, 2e éd., 1958, Academic Press Inc. Publischers, New York, 710 pages.
(4) H. F. LINSKENS, *Papierchromatographie in der Botanik*, 2e éd., 1959, Springer Verlag, Berlin, 408 pages.
(5) B. DROZDZ, *Nature* (G. B.), 184, 1959, p. 1395.

(École Nationale Supérieure Agronomique, Nancy.)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Isolement d'un nouvel hétéroside, le* cytifolioside, *des feuilles et des fruits de* Cytisus sessilifolius *L.* Note (*) de MM. **René-Raymond Paris** et **Ali Stambouli**, présentée par M. René Fabre.

Des feuilles et des fruits de *Cytisus sessilifolius* L., a été isolé un hétéroside en $C_{27}H_{32}O_{15}$, 0,5 H_2O, qui par hydrolyse acide fournit du rhamnose, du glucose et une génine en $C_{15}H_{12}O_6$ 0,5 H_2O. Pour cet hétéroside et sa génine qui paraissent nouveaux sont proposés les noms : cytifolioside et cytifoliol.

Poursuivant nos études sur les pigments flavoniques des Légumineuses et après avoir examiné le *Cytisus laburnum* L. [3] nous nous sommes adressés aux feuilles et aux fruits du *Cytisus sessilifolius* L., chez lesquels plusieurs flavonoïdes ont été mis en évidence par chromatographie sur papier.

L'extraction a été effectuée à partir de ces mêmes organes frais, par la méthode de Charaux modifiée par l'un de nous (reprise par l'eau de l'extrait alcoolique évaporé à sec) [4]. Le rendement en produits bruts est 3 % pour les feuilles et 1,5 % pour les fruits. La purification a été faite par épuisement à reflux du précipité par le mélange éther additionné de 25 % d'acétate d'éthyle. Le résidu d'évaporation de ce solvant est fractionné sur colonne de gel d'acide silicique par l'acétate d'éthyle additionné de 5 à 20 % de méthanol. Les premiers éluats ont permis d'obtenir un produit cristallisé en fines aiguilles F 245° (bloc Maquenne). Le rendement de cette opération est très faible : il est de l'ordre de 5 % par rapport au produit brut.

Cette substance cristallisée, blanchâtre, légèrement amère, est peu soluble dans l'eau froide, l'alcool à 15 et 30^{c}, elle est faiblement soluble dans le chloroforme, l'acétate d'éthyle et l'éther à chaud, soluble dans l'eau bouillante, l'éthanol et le méthanol.

En chromatographie ascendante, sur papier Arches 302 à 20° ± 1 elle a les R_f suivants : 0,65 (butanol acétique aqueux, 4/1/5), 0,72 (acide acétique à 2,5 %) et 0,72 sur papier tamponné au borate de sodium.

A part le perchlorure de fer qui le colore en gris violet, le produit ne donne pas de colorations caractéristiques avec les réactifs usuels des flavonoïdes. La fluorescence en lumière ultraviolette est bleu vert après potasse alcoolique et acétate de magnésium; jaune après trichlorure d'aluminium. Avec le magnésium en milieu alcool chlorhydrique à 20 % (réaction de la cyanidine) on a une teinte jaune tirant sur l'orangé, en remplaçant le magnésium par de la poudre de zinc on n'obtient aucune coloration. Enfin l'acide nitrique concentré donne une coloration rose violacé avec la substance; l'acide sulfurique dans les mêmes conditions fournit une fluo-

rescence jaune verdâtre. La solution du produit n'est pas réductrice, elle le devient après quelques minutes d'ébullition avec un acide minéral. Le spectre ultraviolet a été effectué dans différents milieux, à l'aide du spectrophotomètre Unicam (S. P. 500), les maximums suivants en millimicrons ont été enregistrés : 285 dans l'éthanol; 285 dans l'éthanol additionné de soude; 305 dans l'éthanol additionné de trichlorure d'aluminium; 290 dans l'éthanol additionné d'acétate de magnésium.

Le spectre infrarouge (suspension du produit dans le nujol) effectuée avec l'appareil de Baird, présente des bandes à 2,95 (hydroxyles); 5,95 (carbonyle); 6,35; 7,7; 8,55 et une large bande entre 9,15 et 9,80 (polyol).

L'hydrolyse acide (acide sulfurique 3 N, au bain-marie bouillant) pendant 6 h fournit 40 % de génine cristallisée. Sur une partie aliquote de la solution acide, après neutralisation par le carbonate de baryum, ont été caractérisés par les osazones et par chromatographie descendante sur papier Arches 302 (solvant butanol pyridine-eau, 6/4/3), le glucose et le rhamnose. Sur l'autre partie, la teneur en sucres réducteurs a été dosée par le réactif cuivrique de Somogyi ([5]); elle représente 55,75 % de la substance pour une molécule de glucose et une molécule de rhamnose (théorie 56 %).

Après recristallisation dans l'alcool à 30°, la génine se présente en longs prismes de couleur légèrement ambrée F 190° (bloc Maquenne). Elle est soluble dans le benzène à chaud, le chloroforme, l'acétate d'éthyle, l'éther et l'alcool; insoluble dans l'eau. Son R_f en chromatographie ascendante sur papier Arches 302 est 0,92 (butanol acétique aqueux, 4/1/5) et 0,60 (acide acétique à 15 %). Le chlorure ferrique la colore en gris violet, la potasse alcoolique, le trichlorure d'aluminium et l'acétate de magnésium lui confèrent en lumière ultraviolette une fluorescence bleutée avec le premier et jaune vert avec les deux derniers. L'acide nitrique concentré, dans un tube à essai avec une parcelle de génine donne une coloration bleue, devenant violette à chaud et virant peu à peu au rouge framboise restant stable 24 h.

Le spectre ultraviolet a été effectué dans les mêmes conditions que pour l'hétéroside, on note les maximums suivants en millimicrons : 290 dans l'éthanol; 330 dans l'éthanol additionné de soude 310 dans l'éthanol additionné de trichlorure d'aluminium et 295 dans l'éthanol additionné d'acétate de magnésium.

Le spectre infrarouge montre une faible bande dans la région de 3 μ et des bandes à 6,10, 6,20, 6,30, 6,70, 7,70, 8,85, 9,10, 9,85, 10,30, 11,30, 11,60, 12,10 et 13 μ.

Le dosage des groupements méthoxylés et la recherche de la fonction méthylène-dioxy, ont été négatifs. La fusion alcaline au four à moufle (5 mn à 180°) nous a permis de caractériser le phloroglucinol par chromatographie ascendante sur papier d'Arches 302; R_f, 0,70 (butanol acétique aqueux) et 0,58 (acide acétique 2,5 %). Par contre, nous n'avons pu carac-

tériser aucun acide phénol (perchlorure de fer, paranitraniline et benzidine). Ces mêmes résultats ont été confirmés lors de l'hydrolyse alcaline au bain-marie bouillant avec la potasse aqueuse à 30 %.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants : pour la génine : $C_{15}H_{12}O_{4}$, 0,5 H_2O, calculé %, C 67,92; H 4,52; trouvé %, C 68,76 et 68,99; H 4,79 et 4,75.

Pour l'hétéroside : $C_{27}H_{32}O_{13}$, 0,5 H_2O, calculé %, C 56,54; H 5,58; trouvé %, C 56,55 et 56,56; H 5,75 et 5,59. Pour cet hétéroside qui semble nouveau est proposé le nom de cytifolioside, la génine étant dénommée cytifoliol.

D'après le comportement du spectre de l'hétéroside et de sa génine dans l'éthanol alcalin et additionné de trichlorure d'aluminium nous pouvons, en nous appuyant sur les travaux d'Horowitz [1], penser que les sucres sont attachés en position 7. En effet, alors que les spectres respectifs de la génine et de l'hétéroside présentent un déplacement de leur maximum dans l'éthanol additionné de trichlorure d'aluminium (de 285-290 à 310 mμ), seul le maximum de la génine se trouve déplacé dans l'éthanol sodé de 290 à 330, celui de l'hétéroside restant fixé à 285.

En résumé, le cytifolioside (glucorhamnoside du cytifoliol), s'il ne donne nettement aucune des réactions colorées usuelles des flavonoïdes, se rapproche par son spectre ultraviolet du groupe des chalcones et des flavanones; cependant cette substance ne fournit ni la coloration rouge des chalcones avec le réactif de Marini (pentachlorure d'antimoine dans le tétrachlorure de carbone) ni la teinte violette des flavanones avec l'hydroborure de potassium. D'après certaines caractéristiques (variations du spectre ultraviolet dans différents solvants (éthanol pur, additionné de soude ou de trichlorure d'aluminium, coloration rouge avec l'acide nitrique concentré) il s'agirait d'un hétéroside phénolique du groupe des isoflavanones [notre produit se montre d'ailleurs proche de la féreirine provenant de *Fereira spectabilis* [1] et que nous devons au Professeur E. King]. Des études sont en cours pour vérifier cette hypothèse.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) R. M. HOROWITZ et L. JURD, *J. org. Chem.*, 1961, p. 2446.
(2) F. E. KING, M. F. GRUNDON et K. G. NEILL, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4580.
(3) R. R. PARIS, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 443.
(4) R. R. PARIS et A. STAMBOULI, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2315.
(5) M. SOMOGYI, *J. biol. Chim.*, 195, 1952, p. 19-23.

(*Faculté de Pharmacie, Laboratoire de Matière médicale.*)

ZOOLOGIE. — *La structure et le fonctionnement du tube digestif antérieur des* Archæidæ (*Aranéides*). Note (*) de M. **Roland Legendre**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Poursuivant l'étude anatomique des *Archæidæ* malgaches, nous venons de découvrir un dispositif anatomique inédit, situé à la jonction du pharynx et de l'œsophage et dont le rôle est d'assurer une filtration plus complète des liquides alimentaires passant de l'œsophage au pharynx, ce dispositif œsophago-pharyngien vient compléter le mécanisme d'occlusion situé entre le jabot aspirateur et l'œsophage que nous avons précédemment décrit (R. Legendre, 1961) [1].

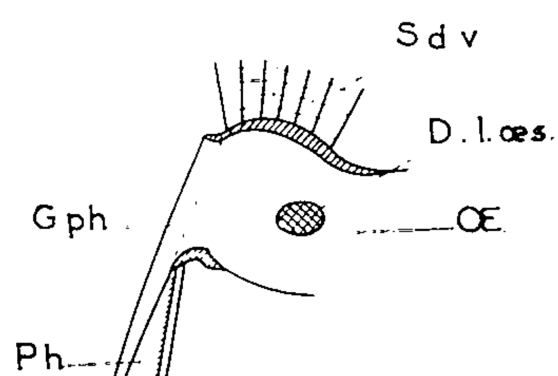
Nos coupes sériées portent sur trois espèces d'*Archæidæ* endémiques à Madagascar (*Archæa workmani, A. vadoni, A. gracilicollis*). Ces séries de coupes nous ont permis d'effectuer des reconstitutions planes et de mettre ainsi en évidence un véritable siphon pharyngo-œsophagien. Cette région du corps des Araignées est, certes, difficile à débiter en coupes histologiques, surtout en coupes horizontales, le rasoir du microtome rencontrant successivement chez la plupart des Araignées les zones fortement chitinisées des chélicères, la zone chitineuse du pharynx et les replis fortement sclérifiés de l'endosternite mésodermique; comme nous avons déjà eu l'occasion de le signaler (R. Legendre, 1960) [2] la morphologie très particulière des *Archæa*, présentant une très grande élongation de la région antérieure, favorise au plus haut point l'étude de cette région chez ces Aranéides; sur des coupes horizontales, les chélicères, largement séparées du corps, ne présentent pas un écueil insurmontable à la coupe du microtome, d'autre part l'étirement vers le haut de la partie antérieure du prosoma entraîne une disposition plus nette, beaucoup plus facilement décelable que chez les autres Aranéides.

Le pharynx est formé de deux plaques chitineuses : l'antérieure (munie d'une gouttière médiane) et la postérieure; ces deux plaques confluent juste avant la jonction du pharynx avec l'œsophage; à cet endroit, le tube digestif forme un véritable coude fortement chitinisé et le tube digestif antérieur subit un changement d'orientation d'environ 90°, se dirigeant au départ de bas en haut puis d'avant en arrière; il se poursuit, après ce coude, par l'œsophage qui traverse le système nerveux pour aller se jeter dans le jabot aspirateur.

Les plaques pharyngiennes sont muscularisées et le jeux de leurs muscles leur permet de s'écarter les unes des autres et de provoquer ainsi un phénomène de succion.

Le coude formé par l'articulation pharyngo-œsophagienne est lui-même fortement chitinisé, surtout dans sa partie dorsale, c'est sur cette partie dorsale que va s'insérer un puissant faisceau de muscles suspenseurs

dorso-ventraux du pharynx dont la seconde insertion se trouve dans la région chélicérienne médiane. Rappelons que l'œsophage lui-même dispose de deux muscles, jusqu'ici inédits, que nous avons qualifiés de dilatateurs latéraux de l'œsophage [R. Legendre (³)], c'est le jeu de ces muscles qui permet l'agrandissement ou la contraction de la lumière œsophagienne.



Schémas destinés à illustrer le fonctionnement du siphon pharyngo-œsophagien.

Fig. 1. — Coupe transversale pendant l'aspiration de la bouillie alimentaire, le relâchement des suspenseurs dorso-ventraux (S. d. v.) amène la plaque chitineuse dorsale du pharynx à boucher l'orifice supérieur de la gouttière pharyngienne (G. ph.); les aliments passent dans le sens pharynx (Ph) — œsophage (Œ.).

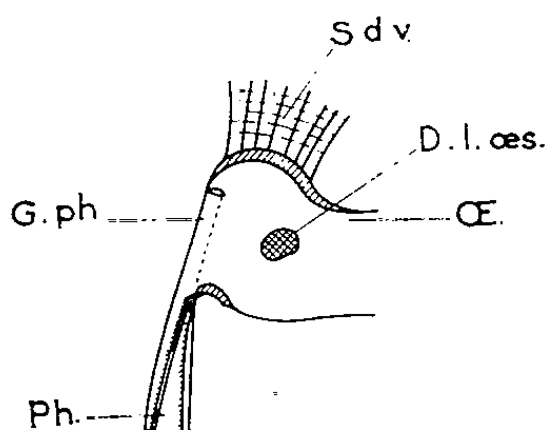


Fig. 2. — Coupe transversale du pharynx pendant la régurgitation de salive : les suspenseurs dorso-ventraux en se contractant dégagent l'orifice de la gouttière pharyngienne, laissant ainsi passer les liquides digestifs.

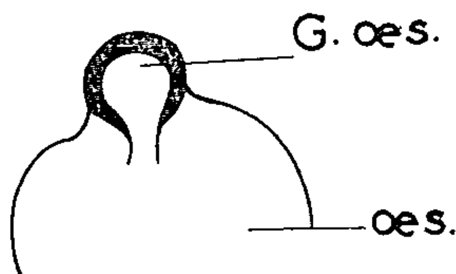


Fig. 3. — Coupe horizontale de l'œsophage (Œs.) montrant la fente postérieure de la gouttière œsophago-pharyngienne (G. Œs.).

L'aspiration de la bouillie alimentaire se réalise, en ce qui concerne les segments œsophagiens et pharyngiens, de la manière suivante : les dilatateurs de l'œsophage sont contractés et dilatent au maximum la lumière œsophagienne, créant ainsi une aspiration du liquide alimentaire, celui-ci, préalablement filtré par les stries et denticules des plaques chitineuses pharyngiennes, remonte dans le pharynx; arrivé dans la partie terminale de ce dernier il s'engage dans la gouttière médiane de la plaque antérieure qui est la seule partie du pharynx à se prolonger dans l'articulation pharyngo-œsophagienne. La partie terminale de cette gouttière

a la forme d'un tube creux fendu dans sa partie postérieure, deux replis chitineux mous viennent border cette fente ouverte vers l'œsophage, quant à la partie supérieure de cette gouttière elle est évasée en forme d'entonnoir s'ouvrant vers le haut; une fois engagée dans ce segment terminal de la gouttière, la nourriture est obligée de transiter par la fente postérieure de la gouttière pour passer dans l'œsophage, car à ce moment les muscles suspenseurs dorso-ventraux du pharynx sont relachés et la plaque chitineuse dorsale de l'articulation pharyngo-œsophagienne vient s'appliquer comme un couvercle contre l'orifice supérieur « en entonnoir » de la gouttière, empêchant le passage des aliments. La fente de la gouttière étant elle-même étroite et bordée de chitine dure, elle va donc assurer un filtrage supplémentaire des aliments avant leur pénétration dans l'œsophage.

Le refoulement des liquides digestifs se fait par un mécanisme inverse (ces liquides digestifs provenant de l'intestin moyen sont rejetés par l'orifice buccal lors de la prédigestion des proies). Les liquides digestifs contenus dans la lumière de l'œsophage sont refoulés par le relâchement des dilatateurs latéraux de l'œsophage (la valvule située entre l'œsophage et le jabot aspirateur étant bloquée) qui diminue la lumière œsophagienne; les muscles suspenseurs dorso-ventraux du pharynx sont contractés, la plaque chitineuse dorsale de l'articulation pharyngo-œsophagienne est ainsi soulevée et découvre l'orifice en entonnoir de la gouttière œsophagienne, sous l'effet de la pression, les bords de chitine molle de la fente postérieure de la gouttière œsophagienne se replient sur eux-mêmes, obturant littéralement cette fente et obligeant les liquides digestifs à transiter par l'entonnoir supérieur où ils vont s'engouffrer et parvenir très facilement à l'orifice buccal d'où ils passeront dans les proies à digérer. Ce dispositif de refoulement doit également jouer pour expulser de l'œsophage une particule solide qui accidentellement y aurait pénétré.

Ce dispositif anatomique œsophago-pharyngien renforce le dispositif de bloquage situé entre le jabot aspirateur et l'œsophage; il renforce notre opinion comme quoi le mécanisme de la prise de nourriture chez les Aranéides n'est pas un mécanisme aussi simple qu'on se l'imaginait naguère mais, au contraire, est d'une grande complexité.

Jusqu'ici nous n'avons rencontré ce dispositif en siphon que chez les *Archæidæ*, il est fort vraisemblable que des études ultérieures mettront en évidence un dispositif analogue, sinon identique, chez d'autres représentants de la classe des Aranéides.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 321-323.

(2) *Verhandl XI intern. Entomologenkongress*, Wien, 1960, p. 412-413.

(3) *Ann. Sc. Nat.*, Zoologie (*sous presse*).

(*Laboratoire de Zoologie et Biologie générale de l'Université de Madagascar.*)

PHYSIOLOGIE. — *Application des lois du hasard à l'expression mathématique de la croissance d'une population cellulaire en fonction du temps.* Note de M. **Didier Bertrand**, transmise par M. Gabriel Bertrand.

A partir d'une hypothèse simple, l'application des lois du hasard permet de retrouver avec une seule équation différentielle les différentes formes de courbes de croissance des populations cellulaires, et même des êtres vivants, en fonction du temps.

Dans une Note récente [1] il a été montré que la connaissance des phénomènes biochimiques auxquels participent les oligoéléments, permettait de ramener la loi de l'optimum de concentration nutritive à un problème bien connu de statistique, qui généralise le problème de J. Bernoulli [2]. Ce résultat suggère une interprétation très simple de la loi de croissance d'une population cellulaire. Vito Volterra [3] avait déjà fait une ample application de cette formule aux phénomènes compétitifs binaires pouvant exister entre deux populations, mais ne semble pas avoir pensé l'appliquer à la Biochimie. Or, une cellule, est le siège de deux groupes de réactions : celles de synthèses et celles de dégradations, ces dernières lui fournissant en même temps l'énergie nécessaire. Il y a antagonisme entre ces deux phénomènes dont le rapport est fonction de la quantité de l'aliment pénétrant dans la cellule. Au cours du temps, les produits synthétisés et les substances dégradées peuvent être considérés comme exclus (sauf les substances de réserve). On retrouve donc très exactement, avec un autre vocabulaire, les mêmes données que dans [1], et en fonction du temps, la croissance est solution de l'équation $y'/y = (a_1 + a_2 x)/(b_1 + b_2 x + b_3 x^2)$ [4].

Dans le cas des bactéries cultivées dans un milieu bien agité et pratiquement identiquement accessible à toutes les cellules, a_2, b_2, b_3, sont négligeables vis-à-vis de a_1, et b_1 au moins tant que ces conditions sont respectées. Il n'y a pratiquement plus de compétition entre les cellules et statistiquement il y a rapport constant entre ana- et catabolisme. La solution de l'équation différentielle se simplifie et au moins en première approximation $\mathrm{L}y = \mathrm{L}y_m + \lambda\,(t - t_m)$ avec $0 < t \leqq t_m$. On retrouve avec un autre raisonnement et avec, cette fois une formule exacte, la loi exponentielle présumée par Malthus. L'expérience vérifie complètement cette formule, pour toutes les cultures correspondant aux conditions exposées [*voir* par exemple les données numériques de J. Monod [5]]. On constate en particulier que la « phase de latence » n'existe en fait pas, les droites correspondantes étant confondues. Celle-ci est créée par l'expérimentateur en prenant l'origine des temps à l'ensemencement au lieu de t_m. La différence observée provient en réalité d'un nombre différent de bactéries viables ensemencées pour le milieu considéré. Il ne faudrait pas en déduire qu'en partant de seulement quelques bactéries, le temps nécessaire pour

atteindre t_m serait infini. Non seulement on ne se trouverait plus dans les conditions d'un calcul statistique, mais en outre, pour $t - t_m$ très grand, on ne peut plus négliger les facteurs : $a_2 t$, $b_2 t$ et $b_3 t^2$, la courbe n'est plus exponentielle.

Signalons en passant, que dans certains cas, la croissance peut devenir fonction linéaire du temps et c'est ce qu'on observe en effet.

Mais le plus souvent, la population cellulaire est placée dans des conditions telles, qu'au cours du temps, il y a compétition pour la nourriture. C'est ce qui se passe par exemple pour un champignon inférieur : *Aspergillus niger* cultivé en surface sur un milieu au repos. Pour des raisons analogues à celles exposées dans [1] (sauf qu'ici b est nécessairement infini, le poids ne pouvant redevenir nul en dehors d'une action extérieure), on peut écrire $y = y_m e^{-\lambda(t-t_m)}[1 + (t - t_m)/a]^{\lambda a}$, l'origine effective des temps étant ici aussi t_m et non celui de l'ensemencement. Les méthodes de calculs sont celles de [1] et l'expérience justifie parfaitement cette formule. Ici aussi, il n'y a pas de phase de latence mais une variation du nombre de spores viables ensemencées. Lorsqu'on freine les processus biochimiques par addition d'un chélateur, il semble que la branche montante de la courbe est simplement décalée dans le temps [6]. Cette apparence tient simplement à ce que λa étant très grand, la faible variation de ce facteur est inobservable en pratique, contrairement au tracé semi-logarithmique où une faible variation de λ est visible. D'autre part, ainsi que l'avait déjà observé Raulin [7], l'optimum de croissance obtenu pour $t = t_m$ ne correspond pas nécessairement avec la disparition totale de l'aliment, si bien que la culture peut se poursuivre en diminuant de poids; les dégradations devenant statistiquement supérieures aux synthèses. C'est bien effectivement ce qui se passe [*voir* par exemple une courbe dans [8]]. Cette importante remarque permet d'expliquer l'aspect des courbes obtenues lors du phénomène de diauxie [5]. Au début de l'utilisation du deuxième sucre, il peut y avoir compétition, toutes les cellules n'étant pas strictement dans le même état et l'on se trouve alors dans une zone de chute de poids.

Donc si une population cellulaire quelconque est placée dans des conditions nutritives homogènes, qui correspondent à la croissance exponentielle, cette population continuera à croître tant qu'il y aura de la nourriture, et c'est bien ce que confirme les expériences de Carrel avec les cultures de cellules d'embryons de poulets. Par contre, si ces conditions ne sont pas réalisées, la population évolue vers un état de maximum de poids, puis une décroissance, qui ne peut être arrêtée que par une variation d'état, sporulation ou mort. Et il est très probable que la sporulation se réalise au moment où dans chaque cellule l'optimum de poids est atteint, c'est aussi probablement celui qui correspond à la division cellulaire.

Ces considérations s'appliquent aussi à des organes animaux, considérés du point de vue cellulaire et les études de G. Tessier [9] prouvent que pendant un laps de temps assez grand, la loi exponentielle est valable.

Les changements de pentes observés en coordonnées semi-logarithmiques devant alors correspondre à des changements de régime nutritionnels affectant l'organe étudié. Les études récentes de R. de Ruyck [10] pour les tumeurs en apportent une nouvelle preuve. Avec certaines réserves : lot homogène des points de vues génétique, dynamique et nutritionnel (sans variation dans le temps), on peut aussi les appliquer statistiquement aux êtres vivants considérés dans leur entier : végétaux ou animaux. C'est ainsi que pour le rat blanc mâle, les nombres publiés par H. D. King en 1915 [11] correspondent pour les 210 premiers jours à une courbe du deuxième type, suivie d'une autre. Le fait que cette courbe ne soit pas du type exponentiel tient à ce que la croissance du rat est trop rapide par rapport à ses possibilités d'ingestion alimentaires, qui au-delà du 210e jour ne permettent même plus de suivre le rythme primitif. Il en est de même pour le nouveau-né, entre sa naissance et environ un an, tout au moins d'après les nombres de J. Comby [11]. Cette courbe est extrapolable jusqu'à la conception. Par contre d'après les nombres de Quételet [11], entre un et environ 19 ans, la loi de croissance de l'homme est exponentielle, pour redevenir du deuxième type à partir de cette époque, indiquant que l'homme se retrouve alors du point de vue alimentaire, dans les conditions du rat.

Il est très probable que les fonctions y, solutions de

$$\frac{y'}{y} = \frac{a_1 + a_2 x}{b_1 + b_2 x + b_3 x^2}$$

se retrouvent dans de nombreux phénomènes de la vie. Elles n'ont été que méconnues, la distribution de Gauss, alors généralement utilisée, ou celle de Poisson, qui n'en sont que des cas particuliers, suffisant souvent comme approximation, spécialement dans la zone du maximum.

(1) D. BERTRAND, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2810.
(2) *Ars conjectandi*, Bâle, 1713.
(3) *Leçons sur la théorie mathématique de la lutte pour la vie*, Gauthier-Villars, Paris, 1931.
(4) K. PEARSON, *Biometrika*, 13, 1914.
(5) *Thèse*, Paris 1942, réimpression, Hermann, 1959.
(6) D. BERTRAND et A. DE WOLF, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1543.
(7) *Thèse*, Paris, 1870.
(8) D. BERTRAND et A. DE WOLF, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 4174.
(9) *Ann. Physiol.*, 12, 1936, p. 527.
(10) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2883.
(11) *Loc. cit.* in E. LESNÉ et L. BINET, *Traité de Physiologie* publié sous la direction de ROGER, Masson, Paris, 1927.

(*Chimie biologique, Institut Pasteur, Paris.*)

PHYSIOLOGIE. — *Assimilation de la cellulose et microorganismes intestinaux chez* Gryllus bimaculatus *De Geer* (*Insecte, Orthoptère,* Grylloidea). Note (*) de M. **Roger Martoja**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

La présence de microorganismes intestinaux chez de nombreux Insectes xylophages a été si souvent associée à la digestion de la cellulose qu'à l'heure actuelle, son assimilation, en l'absence de symbiotes, semble limitée à des cas très rares. Dans l'ordre des Orthoptères, où des glucosidases ont été recherchées chez divers phytophages, *Tettigonioidea* et *Acridoidea* (1), il paraît établi que, seules, existent des hémicellulases, à l'exclusion de cellulase. Mais la mise en évidence d'un segment intestinal à microorganismes chez certains d'entre eux (*Grylloidea*) (2), suggère l'hypothèse d'une éventuelle utilisation de la cellulose avec participation des microorganismes. Ce problème a été envisagé dans le cadre d'une étude consacrée aux rapports qui existent entre les germes et l'hôte.

Le régime très varié des *Grylloidea*, où les sources de glucides sont multiples, ne permettait guère d'aborder cette question avec les méthodes utilisées dans d'autres groupes (Isoptères, Coléoptères). Ici, le plus simple consistait à faire ingérer des fragments aussi semblables que possible de cellulose marquée au ^{14}C (3), et à rechercher les composés radioactifs dans les tissus. Ont été traités de la même façon, à la température de 20°C : des Grillons normaux (*Gryllus bimaculatus* De Geer), d'autres partiellement privés de leurs germes, et deux *Acridoidea* dépourvus de segment à bactéries (*Locusta migratoria* L., *Schistocerca gregaria* Forskal), tous adultes. La radioactivité de l'hémolymphe a été mesurée sur des prélèvements effectués 18 h après le repas; des animaux ont été fixés au bout de 5 jours et le ^{14}C recherché dans les organes par histoautoradiographie.

Les résultats sont portés sur le tableau; l'activité spécifique de l'hémolymphe, pour des volumes de 0,2 ml, est exprimée en impulsions par minute. On constate que, 18 h après le repas, l'hémolymphe de tous les Grillons normaux renferme des composés radioactifs (activité spécifique supérieure à 600 imp/mn; activité spécifique moyenne 1500 imp/mn), alors que celle des deux *Acridoidea* est dépourvue d'activité mesurable. Les Grillons traités à la sulfamide sont, à cet égard, identiques aux individus normaux. Par contre, dans le lot d'animaux ayant ingéré un mélange de chlorhydrate de tétracycline (4) et d'oxytétracycline (5), la radioactivité est plus faible (activité spécifique le plus souvent inférieure à 600 imp/mn; activité spécifique moyenne 700 imp/mn), et elle est encore plus basse quand ce traitement a été complété par des injections de pénicilline (activité spécifique moyenne : 450 imp/mn). Il existe donc une assimilation de la cellulose chez les Grillons, et non chez les *Acridoidea* étudiés. Le traitement des premiers par les antibiotiques diminue ce pouvoir, au point que l'activité

spécifique de l'hémolymphe est trois fois plus faible chez les sujets traités que chez les grillons normaux. Il semble donc qu'on puisse rapporter à la présence des germes intestinaux le passage, dans l'hémolymphe, de dérivés de la cellulose. Quelques observations histologiques confirment cette hypothèse et expliquent également le comportement des animaux traités à la sulfamide :

— des composés radioactifs sont décelables, par histoautoradiographie, dans les organes des Grillons normaux, ayant ingéré de la cellulose marquée. Ainsi, 5 jours après le repas, une forte radioactivité existe dans les sécrétions des tubes glandulaires annexés à l'appareil génital mâle (photographie);

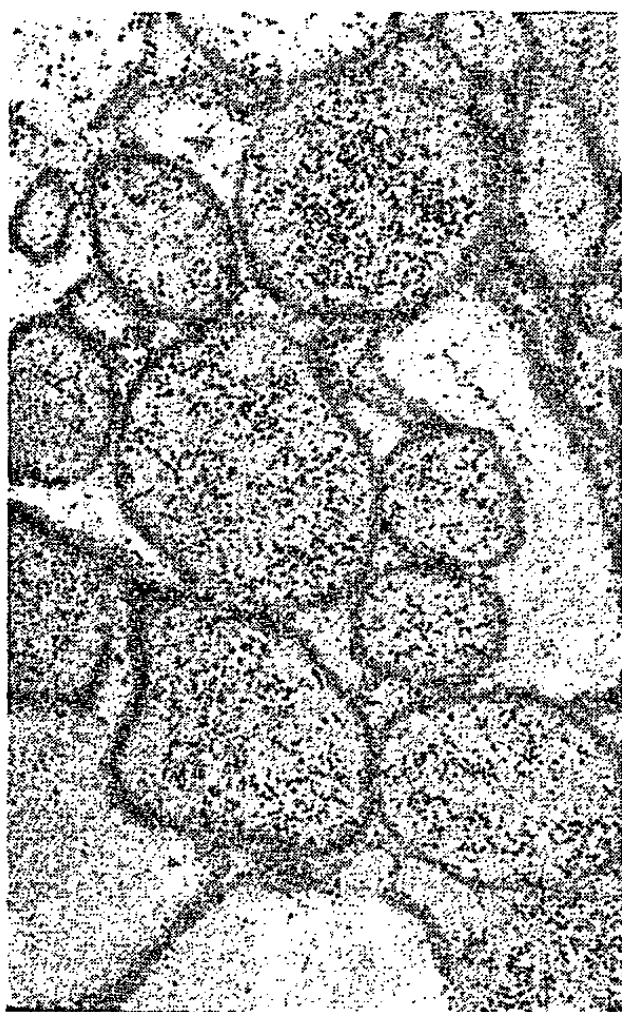


Fig. 1.

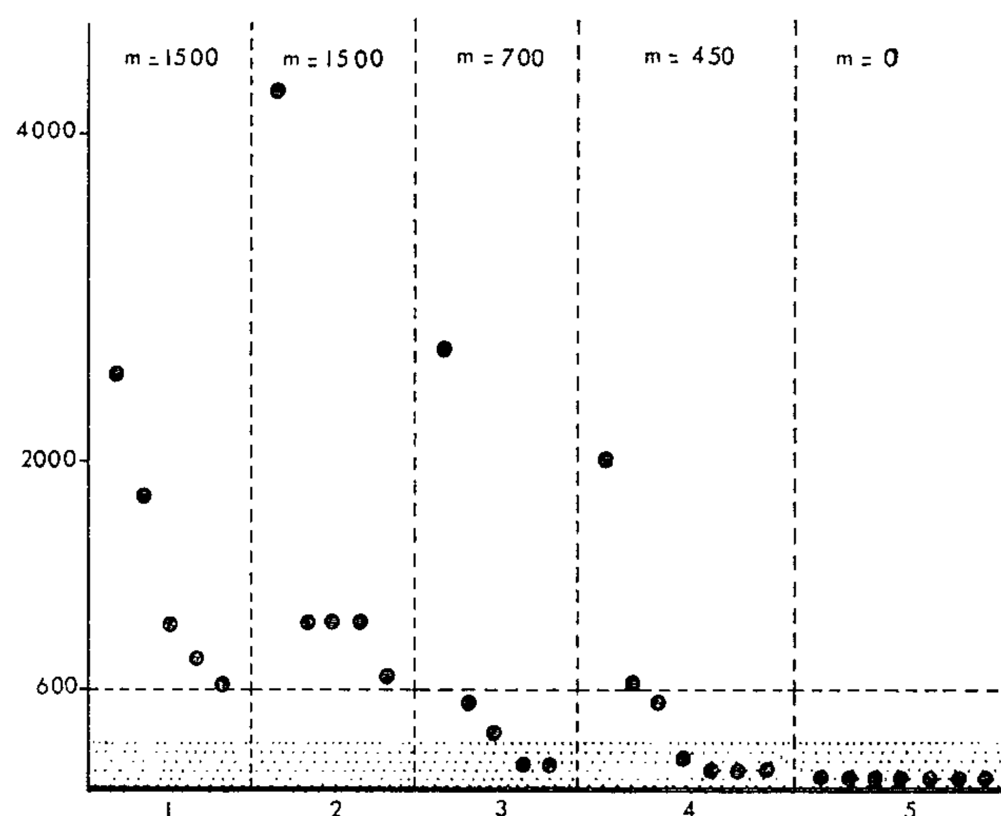


Fig. 2.

Fig. 1. — Autoradiographie d'une coupe de tubes des glandes annexes de l'appareil génital mâle, 5 jours après ingestion de cellulose ^{14}C.

Fig. 2. — Activité spécifique de l'hémolymphe, en impulsions par minute et pour des volumes de 0,2 ml, en fonction des divers traitements.

1, Grillons normaux;
2, Grillons nourris dès l'éclosion au *p*-amino-phényl-sulfamido-thiazol (sulfamide);
3, Grillons traités pendant les trois semaines précédant l'expérience par un mélange d chlorhydrate de tétracycline et d'oxytétracycline, administré par voie buccale;
4, Grillons traités comme ceux du lot 3, mais ayant reçu en plus six injections de 1500 U de pénicilline (Spécilline G);
5, *Locusta* et *Schistocerca*.

La région en pointillés correspond aux activités spécifiques inférieures au seuil de sensibilité de l'appareil de comptage.

— les produits de la digestion des mucoprotéines marquées au ^{35}S franchissent la muqueuse intestinale 1 h environ après le repas, alors qu'il faut 5 à 6 h pour que les dérivés de la cellulose se retrouvent dans l'hémolymphe. Ce retard dans l'absorption pourrait être dû à la nécessité d'une intervention préalable des germes;

— l'espace à microorganismes, situé entre la muqueuse de l'iléon et la membrane péritrophique, est développé de façon normale chez les individus traités à la sulfamide, alors qu'il est considérablement réduit chez les animaux traités par les antibiotiques; le fait que ces Grillons ne soient que partiellement privés de leur faune explique que la dégradation de la cellulose n'ait pu être totalement supprimée, mais seulement atténuée.

En conclusion, les faits rapportés démontrent, chez un Gryllide, une possibilité d'assimilation de la cellulose, qui semble être en rapport avec la présence du segment intestinal à microorganismes. Ils permettent de situer les relations entre les germes et l'hôte sur le plan de la symbiose : les bactéries dégradent la cellulose dont les dérivés (oses ou acides organiques) sont assimilables par l'hôte; inversement, ce dernier apporterait aux germes certains composés, parmi lesquels des composés soufrés ont pu être mis en évidence; on sait, en effet, que le soufre radioactif injecté au Grillon, sous une forme inorganique (sulfate), se retrouve incorporé dans les bactéries ([2]), le passage se faisant par la paroi de l'intestin moyen.

A l'égard de la physiologie comparée de la nutrition chez les Insectes, ces observations donnent l'exemple d'un Insecte chez qui l'utilisation de la cellulose n'est pas liée à un régime xylophage, puisque le Grillon est l'un des plus omnivores parmi les Hétérométaboles. Dans le sous-ordre voisin, deux phytophages stricts, dépourvus de symbiotes, paraissent incapables d'assimiler la cellulose, et ceci est en accord avec les données classiques ([1]).

(*) Séance du 9 avril 1962.
([1]) E. SCHLOTTKE, *Z. vergl. Physiol.*, 24, 1937, p. 422-450 et 463-490.
([2]) R. MARTOJA, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2759.
([3]) California Corporation for Biochemical Research.
([4]) Tétracycline des Laboratoires Diamant.
([5]) Terramycine des Laboratoires Pfizer.

(*Laboratoire de Biologie animale, S. P. C. N., Faculté des Sciences, Paris*).

ENDOCRINOLOGIE. — *Résistance durable au déciduome traumatique après injection unique d'œstradiol chez la Ratte.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Alloiteau** et Mlle **Germaine Acker**, présentée par M. Robert Courrier.

Après une injection unique d'œstradiol, la Ratte castrée recevant de la progestérone perd pour plusieurs jours la faculté de constituer des déciduomes traumatiques. Cet état réfractaire de l'utérus est susceptible d'expliquer l'impossibilité du déciduome traumatique après le 7e jour de la gestation.

Le passage de fils au travers de l'utérus détermine la formation de déciduomes traumatiques (D. T.) pourvu que l'opération ait lieu entre le 4e et le 7e jours de la gestation [(1), (2)] ou avant le 6e jour d'une pseudogestation (3).

Chez la Ratte castrée, la progestérone seule (4), à très faibles doses (5) et sans conditions de temps (5), permet le D. T. En général la progestérone succède à une préparation œstrogénique, soit naturelle [castration le jour de l'œstrus et alors des fils passés aux 4e et 8e jours donnent naissance à deux générations de D. T. (6)], soit artificielle; l'œstradiol (1 μg par jour pendant 4 jours) précédant de 2 jours la progestérone (1 mg par jour), le D. T. est constant pour un traumatisme au 4e jour du traitement progestéronique (7); l'insuccès dans les jours suivants serait dû à l'éloignement de la préparation œstrogénique (7), mais, au 9e jour, le traumatisme redevient efficace, au moins dans un groupe recevant non pas 1 mg, mais 2 mg de progestérone, ce qui peut être important (8).

L'inefficacité du traumatisme après le 7e jour de la gestation n'est due ni à une carence en progestérone ni à un déciduome préexistant [(3), (6)]; elle a été attribuée à une substance d'origine trophoblastique ou ovarienne [(2), (10)], de nature probablement œstrogénique; en effet, des traces d'œstrogène associées à la progestérone jusqu'au passage des fils s'opposent au D. T. (4). L'effet inhibiteur de l'œstradiol (4) et les résultats de Chambon (7) suggèrent que l'œstrogène pourrait, de façon prolongée, empêcher l'endomètre de répondre au traumatisme.

Matériel et méthodes. — Des rattes Wistar castrées depuis trois semaines au moins reçoivent chaque jour 1 mg de progestérone. L'œstradiol non estérifié est injecté une seule fois sous la peau. Trois fils sont passés dans l'une des cornes utérines à une date variable après l'œstradiol. La corne, prélevée 4 jours après le traumatisme, est débitée en coupes de 7,5 μ dont on monte 1 sur 10.

Résultats. — *a.* Les huit femelles ne recevant que de la progestérone constituent toutes des D. T. après passage des fils au 6e jour du traitement.

b. Le tableau montre que 1 μg d'œstradiol, injecté au 6e jour du traitement progestéronique, diminue immédiatement et annule au bout de 2 jours

le nombre des D. T. L'inhibition, encore très forte 5 ou 6 jours après l'œstradiol, est pratiquement levée 7 jours après. La dose unique de 0,25 μg d'œstradiol interdit aussi pendant plusieurs jours le D. T. La dose de 0,0625 μg est à peu près inefficace.

OEstradiol (μg).	Nombre de jours entre l'œstradiol et les fils.						
	0.	1.	2.	4.	5.	6.	7.
1	4/8	4/11	0/6	0/6	1/6	2/8	7/9
0,25	–	–	1/5	0/5	–	–	–
0,0625	–	–	5/6	4/6	–	–	–

Au dénominateur, nombre d'animaux du groupe.
Au numérateur, nombre d'animaux ayant au moins un D. T. histologique.
L'oestradiol est injecté au 6e jour d'un traitement progestéronique (1 mg par jour).

c. L'état réfractaire de l'utérus n'est pas lié à la persistance, jusqu'au passage des fils, de traces d'œstradiol [4]; en effet, si la progestérone n'est commencée qu'au lendemain de l'œstradiol (1 μg), le passage des fils 4 jours après l'œstradiol provoque des D. T. chez 4 femelles sur 6, malgré la brièveté de la préparation progestéronique.

Commentaires. — La résistance durable au traumatisme après œstrogénisation de l'endomètre peut être physiologiquement réalisée. Il semble bien, en effet, que, en réponse à une décharge gonadotrope dans la nuit séparant le 3e et le 4e jours de la gestation, l'ovaire libère, durant le 4e jour, de l'œstrogène [11] sans lequel la nidation n'a pas lieu malgré la présence de progestérone. Puisque la nidation nécessite, outre la progestérone, un minimum de 0,05 μg d'œstradiol [12], et puisque la castration subtotale au 4e jour (ne laissant que 1/20e ou 1/40e d'ovaire) permet la nidation en temps voulu [13], on peut estimer la décharge œstrogénique du 4e jour à 1 ou 2 μg d'œstradiol. Par son ordre de grandeur, celle-ci peut donc expliquer l'impossibilité du D. T. après le 7e jour de la gestation ou de la pseudogestation. De même explique-t-elle, sans qu'il soit nécessaire d'invoquer, à ce stade, une inhibition d'origine embryonnaire [10], que des fils passés au 9e jour provoquent des D. T. si la castration est faite au 4e jour mais n'en provoquent plus si la castration est faite au 5e jour [10].

Dans la résistance au D. T. après le 7e jour de la gestation, l'œstrogène peut intervenir de deux autres façons :

— injecté *avant* la progestérone, l'œstradiol induit aussi un état réfractaire [7]; mais la sécrétion œstrogénique responsable de l'œstrus est incapable de créer cet état, puisque, chez des rattes castrées durant l'œstrus, des D. T. sont obtenus 4 et 8 jours après [6];

— de petites doses répétées d'œstrogène rendent l'endomètre insensible au traumatisme [4]; or, entre le 7e et le 10e jours de la gestation, l'ovaire sécrète sûrement des traces d'œstrogène; en effet, après castration, la progestérone n'assure une évolution normale des fœtus que si on lui associe chaque jour 0,05 μg d'œstradiol. La décharge œstrogénique du

4e jour et les traces d'œstrogène sécrétées à partir du 6e jour constituent deux causes distinctes de la résistance au déciduome après le 7e jour de la gestation.

Les résultats que nous apportons concilient bon nombre de faits en apparence contradictoires. Mais il reste possible que l'œstradiol n'ait pas, en toutes circonstances, le même effet inhibiteur; ceci expliquerait qu'il ne s'oppose pas, dans les mêmes limites chronologiques, au D. T. chez la Ratte qui allaite (14).

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) W. M. ALLEN, *Anat. Rec.*, 48, 1931, p. 65.
(2) B. M. PECKHAM et R. R. GREENE, *Endocrinology*, 41, 1947, p. 273.
(3) J. A. LONG et H. M. EVANS, *Memoirs of the University of California*, 6, 1922, p. 87.
(4) I. ROTCHILD et R. K. MEYER, *Physiol. Zool.*, 15, 1942, p. 216.
(5) J.-J. ALLOITEAU et A. VIGNAL, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 1878.
(6) B. M. PECKHAM et R. R. GREENE, *Endocrinology*, 41, 1947, p. 277.
(7) Y. CHAMBON, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 1095.
(8) R. KEHL et TH. DOUARD, *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 697.
(9) B. M. PECKHAM et R. R. GREENE, *Quart. Bull. Northwestern Un. Med. School*, 23, 1949, p. 83.
(10) B. M. PECKHAM et R. R. GREENE, *Endocrinology*, 46, 1950, p. 489.
(11) J.-J. ALLOITEAU, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1348.
(12) A. PSYCHOYOS, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1616.
(13) A. PSYCHOYOS et J.-J. ALLOITEAU, *C. R. Soc. Biol.*, janvier 1962.
(14) R. A. LYON et W. M. ALLEN, *Anat. Rec.*, 86, 1943, p. 417.

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France.*)

BIOLOGIE. — *La régulation astérienne expérimentale dans les œufs parthénogénétiques du Lombricien* Eisenia fœtida *Sav*. Note (*) de M. **Francis André**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les œufs des Lombriciens normalement amphigoniques ont une aptitude naturelle et générale au développement parthénogénétique; mais leur parthénogenèse est rudimentaire [(1), (2)]. Nous avons d'autre part montré qu'ils sont capables d'effectuer une autorégulation chromosomique (3), mais qu'en aucun cas ils ne peuvent recouvrer un état dicentrique (4). Les mitoses de segmentation sont anastrales. Cette particularité n'empêche pas les mitoses de s'accomplir mais le développement est prématurément interrompu. Aucun embryon ne dépasse le stade de 18 blastomères.

Le défaut de régulation astérienne est-il la cause de l'interruption du développement par blocage des mitoses de segmentation ?

Nous avons réussi à réaliser expérimentalement la régulation astérienne chez *Eisenia fœtida* par chauffage des ovules vierges après leur extraction des ovisacs.

Si l'on chauffe des ovules vierges à 35°C pendant 45 mn, on constate que le fuseau achromatique de la première mitose réductionnelle, qui est de type amphiastérien, disparaît du pôle animal tandis que les chromosomes émigrent au centre de l'œuf. Dans le même temps, les plasmes basophiles qui se concentrent normalement aux pôles de l'œuf, avant la première mitose de segmentation, se rassemblent eux aussi au centre de l'œuf autour des chromosomes.

Une heure après le retour à la température normale (20°C), il apparaît, sur l'emplacement des chromosomes, un fuseau achromatique de type amphiastérien. Les chromosomes s'y disposent à la plaque équatoriale et il s'ensuit une division équationnelle. Tout se passe comme si le fuseau de la première mitose réductionnelle s'était reconstitué pour participer à la première division de segmentation de l'œuf. L'œuf dans ces conditions n'émet pas de globules polaires; l'un des blastomères correspond à l'ovocyte de deuxième ordre, l'autre au premier globule polaire. Comme la première division de maturation partage les dyades, chaque blastomère reçoit un stock diploïde de chromosomes et de ce fait la régulation chromosomique s'effectue en même temps que la régulation astérienne.

On constate que le développement parthénogénétique est nettement prolongé, que le pouvoir mitotique est considérablement accru (certains embryons peuvent contenir plusieurs centaines de cellules), mais que le développement est anormal. Les embryons ne gastrulent pas; ils sont dépourvus de symétrie bilatérale; leur différenciation histogénétique est en retard.

Nous avons pensé que le déplacement des plasmes basophiles traduisait un bouleversement des structures intimes de l'œuf. Si ces déplacements ne sont pas réversibles, ils doivent avoir de profondes répercussions sur la morphogenèse, l'œuf des Oligochètes étant, comme l'a montré Penners, à détermination précoce. Ainsi s'expliquerait la monstruosité des embryons chauffés.

Effectivement, l'adoucissement du traitement thermique s'est traduit par une amélioration de l'ontogenèse.

Après chauffage à 33°C pendant 3 h, la régulation astérienne a permis d'obtenir des embryons qui, bien qu'encore anormaux (absence de gastrulation), présentent une meilleure différenciation histogénétique et l'indication d'une symétrie bilatérale au niveau de l'ébauche mésoblastique.

Enfin après chauffage à 31°C pendant 3 h nous avons obtenu trois embryons *normaux* : deux gastrulas avancées et un embryon de 25 jours sur le point d'éclore.

Il apparaît donc que l'impossibilité dans laquelle se trouvent les œufs des Vers de terre amphigoniques de recouvrer un état dicentrique en l'absence du spermatozoïde fécondant est la cause essentielle de l'échec de leur parthénogenèse.

(*) Séance du 9 avril 1962.
(1) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1341.
(2) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 577.
(3) *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 2206.
(4) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2086.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Une nouvelle méthode de dosage des pentoses et de l'acide ribonucléique.* Note (*) de MM. **Thadée Staron**, **Nguyen Dat Xuong**, **Claude Allard** et Mlle **Marie-Madeleine Chambre**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Une nouvelle méthode de dosage des pentoses par le chloro-4-métacrésol et de l'acide ribonucléique par le diméthyl-3.5 phénol et le chloro-4-métacrésol est décrite.

En milieu acide concentré, les sucres sont dégradés en dérivés furfuriques qui donnent avec les phénols des composés de condensation colorés. De nombreuses méthodes d'identification, de dosage et de différentiation des sucres sont basées sur cette propriété.

Une étude sur le comportement des sucres en milieu sulfurique et en présence de nombreux phénols, nous a permis de constater que les méthyl-phénols (*m*-crésol; diméthyl-2.3 phénol; diméthyl-2.4 phénol. diméthyl-2.5 phénol; diméthyl-2.6 phénol; diméthyl-3.4 phénol; diméthyl-3.5 phénol; diméthyl-4.5 phénol; triméthyl-2.3.5 phénol; triméthyl-2.4.5 phénol; tétraméthy-2.3.4.5 phénol; tétraméthyl-2.3.5.6 phénol) et leurs dérivés chlorés dosaient préférentiellement les pentoses qui réagissent de 3 à 15 fois plus que les hexoses avec ces composés dans les mêmes conditions expérimentales. A la suite de cette observation, nous avons mis au point une méthode de dosage des pentoses et de l'acide ribonucléique (RNA). Toutes les molécules énoncées ci-dessus sont intéressantes, mais beaucoup ont des propriétés équivalentes et certaines présentent des inconvénients. Nous n'avons donc retenu que le 3.5-diméthylphénol pour doser le RNA à partir des tissus animaux et contrôler la pureté des échantillons d'acide désoxyribonucléique (DNA). En outre le chloro-4-métacrésol nous sert pour doser le ribose phosphate dans les extraits trichloracétiques à 10 % et le RNA à partir des tissus animaux, végétaux et chez les microorganismes.

Réactifs :

— 3.5-diméthylphénol à 5 % dans l'alcool;

— chloro-4-métacrésol à 2,5 % dans l'alcool;

— solution de perchlorure de fer à 1 ‰ dans l'eau;

— acide sulfurique pur pour analyses, D = 1,83.

Méthodes d'extraction. — L'extraction des tissus est réalisée selon un procédé déjà décrit ([1]). Cette méthode permet de séparer les sucres libres qui passent dans l'alcool des sucres estérifiés qui sont extraits par l'acide trichloracétique à 10 %. Le ribosephosphate est dosé dans l'extrait trichloracétique à 10 % et le RNA dans l'extrait trichloracétique à 5 %.

Méthodes de dosage. — *a. Dosage du RNA animal par le 3.5-diméthyl-phénol.* — A 0,1 ml de l'extrait trichloracétique à 5 % préalablement dilué on ajoute 0,2 ml de la solution de 3.5-diméthylphénol et 2 ml d'acide sulfurique concentré, on agite après 3 mn d'attente, on porte 30 mn à 26°C et 3 mn à 98°C puis on lit à 550 mμ. Les limites du dosage s'étendent

de 5 à 50 mcg de RNA et la courbe d'étalonnage est réalisée avec un acide ribonucléique d'origine animal hydrolysé dans l'acide trichloracétique à 5 % (10 ml/g) pendant 30 mn à 98°C.

Pour contrôler la pureté des échantillons de DNA nous utilisons le procédé ci-dessus, mais sans chauffage : dans ces conditions, la réaction d'halochromie que donne l'acide lévulinique dans l'acide sulfurique est bloquée; toute réaction positive est donc due au RNA résiduel.

b. Dosage des pentoses et du RNA par le chloro-4-métacrésol. — Dans un tube à essai on ajoute 0,1 ml de l'extrait trichloracétique à doser, 0,2 ml de la solution de chloro-4-métacrésol, 0,1 ml de la solution de chlorure ferrique et 2 ml d'acide sulfurique concentré. On agite puis on porte 30 mn à 26°C et 7 mn à 98°C. L'intensité de la couleur rose obtenue est lue à 500 mμ. Les limites du dosage s'étendent de 5 à 50 mcg de RNA et 0,5 à 6 mcg de ribose. Pour les dosages effectués sur les tissus animaux, les gammes étalons sont faites avec du RNA comme ci-dessus, tandis qu'elles sont établies avec une solution de ribose dans le cas des pentoses et du RNA des plantes et des microorganismes.

Discussion et conclusions. — Les méthodes proposées sont utilisées dans notre laboratoire depuis plusieurs mois et elles nous donnent de bons résultats. Le diméthyl-3.5 phénol permet de contrôler les fractionnements de DNA et de doser le RNA à partir des tissus animaux avec peu d'erreurs, par contre, il ne peut être utilisé pour les dosages sur les tissus végétaux et les microorganismes car de nombreuses substances libérées au cours de l'hydrolyse interfèrent.

La sélectivité du chloro-4-métacrésol vis-à-vis des pentoses est tout à fait satisfaisante. Les dosages du ribose effectués en présence d'une quantité jusqu'à cinq fois supérieure de glucose, fructose, tréhalose, raffinos et acide glycuronique ne sont pas pertubés. Quant aux dosages du RNA réalisés sur les tissus de nombreuses espèces animales et végétales, ils sont rarement défaillants.

Pour établir les courbes d'étalonnage, nous préconisons le RNA pour les dosages effectués sur des tissus animaux et le ribose dans le cas des tissus végétaux et des microorganismes, car au cours de l'extraction trichloracétique, le RNA animal est moins dépolymérisé que le RNA végétal qui libère quantitativement son ribose.

Nous avons éprouvé notre méthode sur de nombreux tissus et elle nous a toujours donné des résultats très reproductibles et compatibles avec les valeurs théoriques.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) T. Staron, C. Allard et M. M. Chambre, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 765.

(*Service de Biochimie de la Station Centrale de Pathologie végétale, I. N. R. A., Versailles* et *Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette.*)

La séance est levée à 15 h 35 m. L. B.

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 12 mars 1962.)

Note présentée le 5 mars 1962, de M. *Jean Delporte*, Extension aux éléments aléatoires à valeurs dans les espaces de Banach C [o, 1] et C_0 [o, 1] du critère de convergence presque sûre de A. N. Kolgomoroff :

Page 1915, *au lieu de*

$$(6) \qquad \text{Prob}\left\{ \sup_{1\leq k\leq n} \| S_k(t) \| \geq c \right\} \leq \frac{E \| S_n(t) \|^r}{C_r},$$

lire

$$(6) \qquad \text{Prob}\left\{ \sup_{1\leq k\leq n} \| S_k(t) \| \geq c \right\} \leq \frac{E \| S_n(t) \|^r}{C^r}.$$

(*Comptes rendus* du 19 mars 1962.)

Note présentée le 12 mars 1962, de M. *Claude Klein*, Roches « malades », minerais de minières et grès ladères dans la région de Châteaubriant (Loire-Atlantique) :

Page 2196, 11e ligne en remontant, *au lieu de* au sommet de l'assise du Grès armoricain supérieur, *lire* au sommet de l'assise du Grès armoricain inférieur.

8e ligne en remontant, *au lieu de* le Maingaie, *lire* la Maingaie.

4e ligne en remontant, *au lieu de* singalé, *lire* signalé.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de février 1962.

(*Suite.*)

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab. XIII, 17, 1936. *Enzymic hydrolysis of glucosides.* I. *Hydrolysis of methyl and Ethyl-β-d-glucosides*, by Stig Veibel and Franciska Eriksen. XIII, 18, 1936. *Phytochemischereduktion von Diketonen*, von Stig Veibel und Erna Bach. XIV, 15, 1937. *Enzymic Hydrolysis of glucosides.* II. *Hydrolysis of Propyl-and Isopropyl-β-d-glucosides and some considerations on the mechanism of the Enzymic Hydrolysis of β-glucosides*, by Stig Veibel and Franciska Eriksen. XVII, 6, 1940. III. *Hydrolysis of the 5 Butyl-β-d-glucosides*, by Stig Veibel and Hanne Lillelund. XIX, 1, 1941. *L'hydrolyse acide et fermentative des glucosides-β*, par Stig Veibel et Erling Frederiksen. Kobenhavn, Ejnar Munksgaard; 5 fasc. 24 cm.

Dansk Tidsskrift for farmaci, 1931. *Om alkoholgaering*, av Stig Veibel; Bd 17, Hetf 3, 1943; *Om Reaktionen mellem p-Karboxyfenylhydrazin og sennepsoler*, av Stig Veibel; Bd. 17, Heft 7, 1943. *Om reaktionen mellem p-Karboxyfenylhydrazin-og α-oxy-Eller α-Halogen-ketoner*, von Stig Veibel og Thomas Vrang. 3 fasc. 23 cm.

Acta physiologica Scandinavica. Vol. 6, fasc. 1, 1943. *On the glucosidases of the Intestine of the Pig*, by Gunnar Steensholt and Stig Veibel. Stockholm, Norstedt and Söner; 1 fasc. 23 cm.

Extraits de *Die Methoden der Fermentforschung*, Seite 1787. *Galaktosidasen*, von Stig Veibel. Seite 1793. *Mannosidase*, von Stig Veibel. Seite 1796. *Trehalase*, von Stig Veibel. Seite 1828. *Glukuronidase*, von Stig Veibel. Leipzig, Georg Thieme; 4 extraits 26,5 cm.

Acta Chemica Scandinavica. 2, 1948, p. 545. *The Diagnostic Value of the Titration-curves of the p-Carboxyphenylhydrazones of Hydroxy-substituted Aromatic Aldehydes and Ketones*, by Stig Veibel and Hans Willumsen Schmidt; p. 914. *Pyrazole Studies.* I. *On the Pyrazoisocoumarazones of A. Michaelis*, by Stig Veibel and N. H. Arnfred; p. 921. II. *Anhydrides of 1-(2'-Carboxyphenyl)-3-phenyl-pyrazolone-5 and 1-(2'-Carboxyphenyl)-3-methyl-4-ethyl-pyrazolone-5*, by Stig Veibel and N. H. Arnfred; p. 927. III. *Further Investigations on the α-and β-Lactones of some 1-(2'-Carboxyphenyl)-pyrazolones-5(Pyrazoisocoumarazones)*, by Stig Veibel, Ib. Refn and Arthur Friediger. 6, 1952, p. 1353. *Acid and Enzymic Hydrolysis of β-glucosides.* II, by Stig Veibel and Edith Hjorth; p. 1366. *Acid and Enzymic Hydrolysis of β-Glucosides.* III, by Stig Veibel and Shih-Lin-Yang. 7, 1953, p. 119. *Pyrazole Studies.* V. *The oxidation by air of some 3.4-Dialkylsubstituted. 1-Phenylpyrazolones-5*, by Stig Veibel and Gunnel Westöö; p. 1127. *The Stoichiometry of the Reaction between Hydrazoic Acid and Phenanthrenequinone*, by Stig Veibel and Thoi Bak. 8, 1954, p. 768. VI. *Variation of the basic properties of Pyrazolones with substitution in the Pyrazolone nucleus*, by Stig Veibel, Knud Eggersen and S. C. Linholt. 9, 1955, p. 963. IX. *The Kinetics of Oxidation by Oxygen of 1.3.4-substituted Pyrazol-5-*

ones in the Presence of Hydroxyl or Alkoxyl Ions, by Stig Veibel and S. C. Linholt. p. 970. X. *The Kinetics of Oxidation by Oxygen of 3.4-substituted Pyrazol-5-ones in the Presence of Alkanolate Ions*, by Stig Veibel and S. C. Linholt; p. 1674. *Synthèse des esters acides d'acides dicarboxyliques par action de l'alcoolate de sodium ou de potassium sur les anhydrides d'acides correspondants*, par Stig Veibel et Christian Pedersen. 10, 1956, p. 1488. *Identification of dialkylsulfides as dialkyl p-Bromophenacyl sulfonium picrates*, by Stig Veibel and Bent Juhl Nielsen. 12, 1958, p. 934. *A Study of the Pyrazoles formed by Reactions between p-Carboxyphenylhydrazine and some β-diketones*, par Stig Veibel, Bent Juhl Nielsen and Susanne Refn; p. 1359. XI. *Oxidation by Air of 1 : 4-Disubstituted Pyrazolidine-3 : 5-diones*, by Stig Veibel, S. linholter and P. Sørensen; p. 1364. XII. *The Hydrazobenzene-catalysed Oxidation of 1 : 2-Diphenyl-4-butylpyrazolidine-3 : 5-dione (Butazolidine)*, by Stig Veibel, S. Linholter and P. Sørensen; 16 tirages à part 24 cm.

The quinhydrone electrode as a comparison electrode, by Stig Veibel, from *Transactions of the Chemical Society*. Vol. 123, 1923; 1 fasc. 21,5 cm.

Application of Semicarbazones to the Determination of Ketones, by Stig Veibel. Reprinted from *The Journal of the Chemical Society*, 1929; 1 page 22 cm.

Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrg. 63, 1930, Heft 6, Seite 1582 : *Studien über den Nitrierungsprozess*, II. *Mitteil.* : *Nitrierung von Phenol*, von Stig Veibel. Heft 8, Seite 2074 : Id. III. *Mitteil.* : *Nitrierung von o-und m-Kresol*, von Stig Veibel. Heft 9, Seite 2476 : *Ueber die Darstellung von Methyläthern der Chinon-Oxime*, von Stig Veibel und Margrethe Hejde Simesen. Berlin, Verlag Chimie; 3 fasc. 23 cm.

Studien über den Nitrierungsprozess. IV. *Der Mechanismus der Nitrierung von Phenol*, von Stig Veibel. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1930; 1 fasc. 23 cm.

Journal de Pharmacie et de Chimie, 8e série, t. XXIV, 1936 : *Sur le dosage des semicarbazones*, par Stig Veibel. Lons-Le-Saunier, Maurice Declume, 1936; 1 fasc. 22 cm.

The Biochemical Journal, vol. XXX, nº 1, 1936 : *Studies on the action of emulsin.* III. *Some sources of error in the polarimetric examination of enzymic hydrolysis of β-glucosides*, by Stig Veibel and Franciska Eriksen. Vol. XXXII, nº 11, 1938; CCLII. *Polylaevans formed by the carbohydrate metabolism of certain bacteria*, by Stig Veibel. Cambridge, at the University Press; 2 extraits 25,5 cm.

Ueber den toluol-effeckt bei der Fermentativen hydrolyse von β-d-glucosiden, von Stig Veibel. Kopenhagen, 1937; 1 extrait 23,5 cm.

Zeitschrift für physiolog. Chem. Bd 253, Heft 1 und 2, 1938 : *Die enzymatische Hydrolyse von Triäthylcarbinol-β-d-glucosid. Ein Beitrag zur Frage der sterischen Hinderung und ihrer Bedeutung für die Hydrolyse von Glucosiden*, von Stig Veibel und Hanne Lillelund. Berlin, Walter de Gruyter, 1938; 1 fasc. 22 cm.

Enzymatisk og sur hydrolyse af glukosider, of Stig Veibel, in *Kemisk*, nummer, 12, 1939; 1 fasc. 29 cm.

Saertryk af Alverdens viden, Bind VI, 1940 : *Hovedtraek af kemiens udvikling*, af Stig Veibel. *Dansk videns kab i dag*, af Stig Veibel. Copenhagen; 2 fasc. 26,5 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU MERCREDI 25 AVRIL 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée

— d'un Colloque sur la **RECHERCHE SCIENTIFIQUE ET L'INNOVATION INDUSTRIELLE**, organisé dans le cadre de la CONFÉRENCE INTERNATIONALE DES ARTS CHIMIQUES, au Palais de la Découverte, à Paris, les 3 et 4 mai 1962;

— du **SYMPOSIUM SUR LA NOUVELLE COMPENSATION DES TRIANGULATIONS EUROPÉENNES** organisé à Munich du 9 au 12 octobre 1962 et des fêtes qui auront lieu dans cette ville à l'occasion du Centenaire de l'**ASSOCIATION INTERNATIONALE DE GÉODÉSIE**, les 12 et 13 octobre;

— du **IIe INTERNATIONAL FERMENTATION SYMPOSIUM** qui aura lieu à Londres, du 13 au 17 avril 1964, sous les auspices de la « Society of chemical industry ».

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Grand Larousse encyclopédique en dix volumes*. Tomes 1 à 5.

2° ROBERT AMALRIC et JACQUES-P. VIGNE. *Le césium 137 en téléthérapie*. Avec la collaboration de FRANÇOIS SANTAMARIA, GABRIEL ROUX, JEAN-M. SPITALIER et R. PIETRA. Préface de PIERRE DUBOULOZ.

3° *Nouvelles études gravimétriques*. Deuxième partie. *Recherches sur l'isostasie*, par JEAN LAGRULA.

3° Commissariat à l'énergie atomique. *Étude par rayons X de la structure du polyéthylène à l'échelle de* 100, 200 Å, par BELLA BELBEOCH, née GOLDSZTEIN (Thèse, Paris).

4° Id. *Contribution à l'étude des influences en spectrographie d'émission sur solution. Application à une méthode générale d'analyse des aciers inoxydables*, par GUY BAUDIN (Thèse, Grenoble).

5° *Studies of nuclear structure by electron-gamma directional correlation and coincidence measurements.* Inaugural dissertation by MOHAMED SAAD AHMED EL-NESR (Thèse, Uppsala).

6° *On representation of integers by binary quatratic forms in algebraic number fields.* Inaugural dissertation by STIG CHRISTOFFERSON (Thèse, Uppsala).

7° *Studies on alkaline phosphatase. Incorporation of phosphate from inorganic phosphate and glucose 6-phosphate, and mechanism of action of the enzyme.* Akademisk avhandling av LORENTZ ENGSTRÖM (Thèse, Uppsala).

8° *Elias Fries och den romantiska biologien.* Akademisk avhandling av GUNNAR ERIKSSON (Thèse, Uppsala).

9° *Ostracodes of the family Beyrichiidæ from the Silurian of Gotland.* Akademisk avhandling av ANDERS MARTINSSON (Thèse, Uppsala).

10° The Ciba foundation for the promotion of international cooperation in medical and chemical research. *Report for* 1961.

11° Euratom. *Catalogue systématique des Ouvrages.* Volume I. *Sciences. Technique*; volume II. *Général.*

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Remarques sur la surpression engendrée par la fermeture complète instantanée de l'extrémité aval d'une conduite forcée.* Note (*) de

M. **Léopold Escande.**

Cette surpression est en général supérieure à av_0/g et ne devient égale à cette valeur que dans des conditions toutes particulières, quand on néglige la perte de charge.

Nous traitons ce problème par la méthode graphique de Bergeron, en prenant comme unité de temps, pour la construction, la durée μ d'un aller et retour d'onde sur toute la longueur de la conduite supposée horizontale et à caractéristique unique : nous étudions les phénomènes à l'extrémité aval de la conduite, en négligeant les pertes de charge.

On sait que si l'on a

$$\xi_* = \frac{av_0}{g} < Y_0, \qquad \text{avec} \quad Y_0 = y_0 + y_a,$$

a désignant la célérité des ondes, v_0 la vitesse initiale de l'eau dans la conduite, y_0 la pression sur l'axe et y_a la pression atmosphérique, exprimées en hauteur d'eau, l'axe $O\xi$ est le lieu des points de fonctionnement et la construction graphique (*fig.* 1) montre que la surpression maximale est égale à $av_0/g = \xi_*$.

Dans le cas contraire ($av_0/g > Y_0$), une cavité se forme, dès le deuxième intervalle de temps μ et la construction se trouve modifiée, l'existence de la cavité faisant de la droite Δ, parallèle à Oq et d'ordonnée $-Y_0$ un second lieu du point de fonctionnement.

1° Considérons le cas où $av_0/g = kY_0$, k étant un nombre entier supérieur à 1.

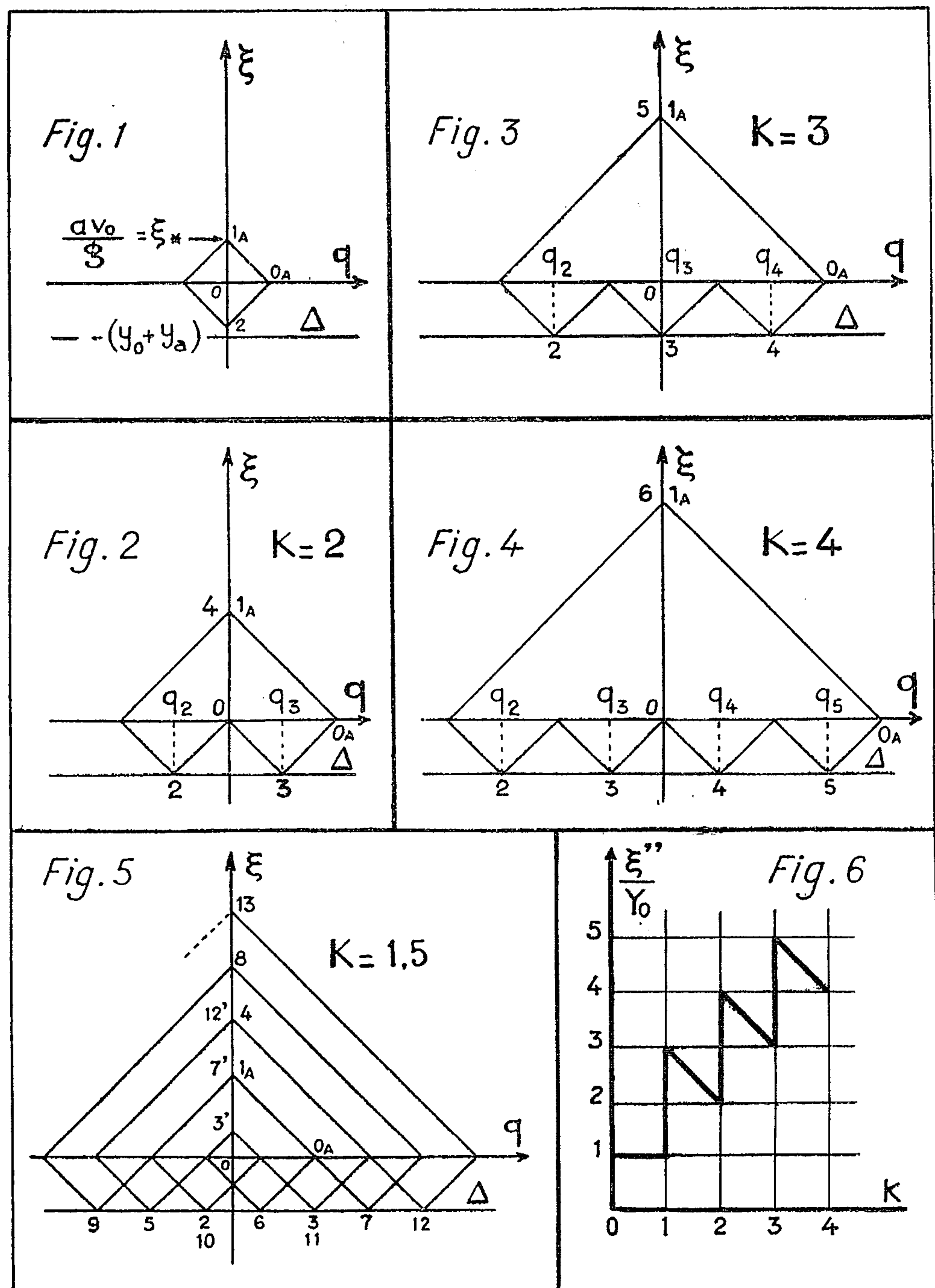
La construction graphique de la figure 2 basée sur les remarques précédentes correspond à $k = 2$: le maximum de surpression est égal à av_0/g.

On aboutit à la même conclusion pour $k = 3$ (*fig.* 3), pour $k = 4$ (*fig.* 4), et d'une façon générale pour toutes les valeurs entières de k : le phénomène est périodique avec une période $(k+1)\mu$ et le maximum de surpression reste égal à

$$\xi_* = \frac{av_0}{g} = kY_0.$$

2° Si l'on étudie graphiquement le problème pour des valeurs de k supérieures à l'unité et non entières en se limitant à la surpression ξ''

prenant naissance dans l'intervalle de temps μ suivant immédiatement celui où la cavité se ferme, on trouve pour ξ'' une valeur toujours supé-



rieure à av_0/g. C'est ainsi, par exemple, que le point 4 de la figure 5 correspondant à $k = 1,5$ donne $\xi'' = (5/3)(av_0/g)$.

La courbe donnant ξ''/Y_0 en fonction de k est une courbe discontinue représentée sur la figure 6.

De la valeur n pour $k = n$, ξ''/Y_0 saute à la valeur $n + 2$ pour $k = n + \varepsilon$, puis ξ''/Y_0 décroît linéairement en fonction de k jusqu'à la valeur $n + 1$ pour $k = n + 1$.

3° Cette surpression ξ'' révélée par la construction graphique n'est d'ailleurs pas la surpression maximale : la figure 5 relative à $k = 1,5$ montre que, par le jeu des cavitations successives d'importance croissante, la surpression indiquée par la construction graphique tendrait vers l'infini. Les débits indiqués croîtraient eux-mêmes indéfiniment.

En fait, ces résultats sont inadmissibles et montrent que la méthode est en défaut dans l'étude du problème actuel. L'explication de cette anomalie, analogue à celle qu'on rencontre dans l'étude de l'ouverture à gueule bée de l'extrémité aval d'une conduite forcée, sans faire intervenir les pertes de charge, réside dans l'une des hypothèses sur lesquelles sont basées les équations fondamentales d'Alliévi : celle-ci suppose négligeable le rapport q/a alors que la construction conduit, dans le cas actuel, à des valeurs de q pour lesquelles ce rapport devient infini.

Précisons en terminant que l'anomalie mise ainsi en évidence dans cette étude disparaît lorsqu'on fait intervenir les pertes de charge.

(*) Séance du 16 avril 1962.

ASTRONOMIE FONDAMENTALE. — *La rotation de la Terre et le Soleil calme.* Note (*) de M. **André Danjon.**

Dans une Note récente ([1]), j'ai établi une corrélation entre la durée de la rotation de la Terre et l'activité solaire, dans l'intervalle compris entre le mois de juillet 1956 et la fin de l'année 1959. Cette durée a subi une variation continue, à laquelle est venue se superposer une variation brusque, lors des éruptions sans précédent de juillet 1959. Deux problèmes importants se posent alors : comment se comporte la Terre lorsque le Soleil est calme, comment réagit-elle lorsqu'un événement solaire interrompt soudain une longue période de calme ?

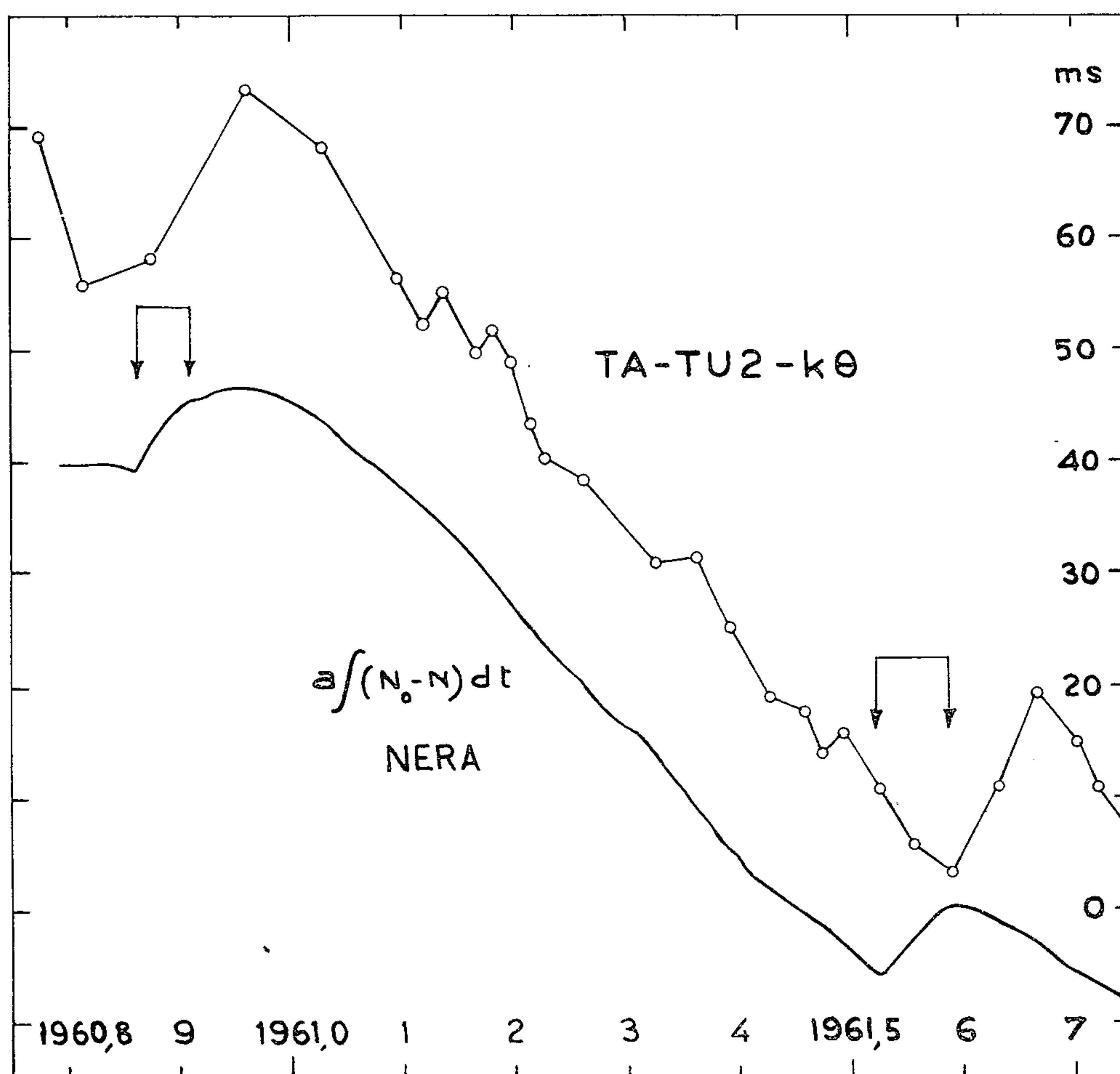
Bien que l'activité solaire ait notablement décru depuis le maximum de 1957, on a encore compté en 1960 de nombreuses manifestations, telles que des émissions radioélectriques de type IV, des orages magnétiques, etc. La variation de la composante nucléonique du rayonnement cosmique en diverses stations décèle une activité sporadique, à laquelle s'ajoutent deux événements qui, sans avoir eu l'intensité de celui de juillet 1959, ont été néanmoins remarquables : celui du 28 mars au 5 avril, et celui du 12 au 20 novembre. L'étude du temps universel pour l'année 1960 n'est pas achevée et je ne l'aborderai pas ici.

Il en est tout autrement de la période de près de 8 mois qui s'étend du 20 novembre 1960 au 12 juillet 1961, au cours de laquelle aucun phénomène terrestre imputable à l'activité solaire n'a été constaté. D'après les résultats de NERA, la composante nucléonique du rayonnement cosmique est restée à un niveau élevé dans tout cet intervalle; d'abord très lentement croissante pendant deux mois, avec une tendance à décroître après la mi-mai. Ainsi, pendant près de huit mois, le Soleil est resté beaucoup plus calme qu'il ne l'avait jamais été depuis la mise en service de l'astrolabe O. P. L à Paris, en juillet 1956.

J'ai donc réduit avec un soin particulier les observations de temps universel obtenues de septembre 1960 à septembre 1961, en utilisant la courbe annuelle récemment établie au cours d'une réduction définitive (qui paraîtra prochainement) des observations de la période 1956-1959. Une difficulté s'est présentée : l'amplitude du terme chandlérien de la longitude, remarquablement constante jusque-là, a commencé à décroître vers la fin de 1959. Mais B. Guinot a pu déterminer la loi de sa variation à l'aide des mesures de la latitude, la formule obtenue étant certainement applicable avec une approximation suffisante dans tout l'intervalle considéré ici. Les valeurs numériques données dans cette Note sont encore sujettes à révision, mais les conclusions générales paraissent définitives.

Comme je l'ai exposé dans la Note précédente, les observations corrigées du terme chandlérien et du terme annuel fournissent la valeur

de $f(t) =$ TA-TU2-kt, mais cette fois, les données ont été rapportées à l'étalon à césium *Atomichron* du Centre National d'Études des Télécommunications (Bagneux). La figure 1 représente la variation de $f(t)$. Les 21 points compris dans l'intervalle 1960,958-1961,588 sont alignés sur une même droite, *avec un écart quadratique moyen de* 2,0 ms *seulement*, alors que l'écart atteint 2,8 ms pour la variation continue des années antérieures. La pente de cette droite fait connaître pour cet intervalle



l'excès de la durée de la rotation sur le jour des éphémérides, ou plutôt, sur le jour de l'étalon atomique : on trouve 0,99 ms.

Ainsi, pendant ce long intervalle où le Soleil est resté parfaitement calme, la rotation de la Terre s'est montrée uniforme, aux erreurs d'observation près. C'est, en quelque sorte, la contre-épreuve des conclusions de ma précédente Note. C'est aussi une confirmation de la stabilité remarquable de la courbe annuelle, puisque le résultat ci-dessus a été obtenu avec la courbe moyenne des années 1956-1959. On pourrait invoquer un effet de hasard, grâce auquel un défaut de linéarité de la fonction $f(t)$ se trouverait compensé par une déformation de la courbe annuelle pour

l'année 1961, mais il paraît hautement improbable qu'une telle compensation puisse avoir lieu fortuitement, pour 21 points, avec une approximation de 2 ms.

La seconde courbe de la figure représente l'intégrale $a\int(N_0-N)dt$ définie dans ([1]), pour la station de NERA. Les doubles flèches marquent le commencement et la fin des deux périodes troublées de novembre 1960 et de juillet 1961, marquées par des coudes brusques de la courbe $f(t)$.

Si l'on fait $k = 360{,}5$ ms/an (au lieu de 475), le segment de droite de la figure 1 devient horizontal, et l'on aperçoit alors une propriété importante de la figure (supposée étendue vers la droite et vers la gauche). La courbe qui représente la nouvelle fonction $f(t)$ possède en effet des paliers *horizontaux*, reliés entre eux par des arcs de courbe à très forte pente. D'un palier au suivant, l'ordonnée des points s'élève d'une quantité égale au retard correspondant du temps universel. Ainsi, en novembre 1960, le temps universel a brusquement retardé de 27 ms; et de 24 ms (valeurs provisoires) en juillet 1961. Il semble que la *durée normale* de la rotation de la Terre ait été, en 1960-1961, en excès de 0,99 ms sur le jour atomique; que les deux événements solaires déjà mentionnés aient ralenti temporairement le mouvement de rotation, mais qu'après un court délai, d'une ou plusieurs semaines pour fixer les idées, la terre ait repris la vitesse de rotation qu'elle avait auparavant.

On peut interpréter ces phénomènes à l'aide du méridien des éphémérides, mais les géophysiciens préféreront sans doute la description suivante qui fait image. Supposons la Terre composée d'un noyau tournant avec une vitesse angulaire constante, enveloppé d'une mince écorce entraînée par viscosité. Si l'écorce subit l'effet d'une cause retardatrice, elle glisse par rapport au noyau en sens inverse de sa rotation, d'où le retard constaté du temps universel. La cause dissipée (c'est peut-être, comme je l'ai écrit dans ma récente Note, le plasma présent au voisinage de la Terre), l'écorce est de nouveau entraînée par le noyau avec la vitesse angulaire de ce dernier, mais le décalage reste acquis. Il est facile de vérifier qu'en novembre 1960 et en juillet 1961, le glissement irréversible de l'écorce par rapport au noyau n'aurait été que de 12 m environ à l'équateur. Le décalage consécutif à l'événement de juillet 1959 aurait atteint près de 40 m, mais graduellement, l'effet ayant été étalé sur environ sept mois, vraisemblablement par suite de la persistance de nuages de plasma particulièrement denses ou proches.

Peu de mois après la reprise de l'activité solaire, en juillet 1956, l'excès de la durée de la rotation de la Terre sur le jour atomique était de 1,03 ms, valeur très proche de ce qu'on a trouvé plus haut pour la valeur normale. Il devait atteindre environ 1,50 ms à la fin de 1957, pour revenir, à la veille de l'événement de juillet 1959, à une valeur très proche de la normale. Le retard du temps universel entre juillet 1956 et juillet 1959 équivaudrait

à un glissement de l'écorce de 145 m environ, qu'il faudrait porter aujourd'hui à plus de 230 m.

Quoi qu'il en soit de cette représentation hypothétique des phénomènes, les résultats suivants paraissent acquis.

1° Au cours des années proches d'un maximum solaire, la durée de la rotation de la Terre (ou de son écorce) varie d'une manière continue, et seuls, des phénomènes solaires d'une intensité exceptionnelle, dont le cycle en cours n'a donné qu'un exemple, parviennent à perturber brusquement sa valeur.

2° Lorsque l'activité solaire est presque nulle, la rotation de la terre est uniforme. S'il survient alors un phénomène solaire suffisamment intense, la vitesse de rotation se trouve temporairement réduite, mais elle ne tarde pas à reprendre sa valeur primitive.

3° Au cours du présent cycle, lorsque la rotation de la Terre a été soustraite à toute perturbation, sa durée a toujours été uniformément en excès de 1,0 ms sur le jour atomique.

4° La durée moyenne du jour de temps universel, que les radioélectriciens demandent aux astronomes de prédire chaque année pour la suivante, est essentiellement aléatoire, donc imprévisible. En particulier, dans la période d'activité solaire faible où nous entrons, elle dépend de la longueur des paliers de la courbe $f(t)$, c'est-à-dire de l'espacement dans le temps des derniers sursauts de l'activité solaire. C'est seulement au voisinage du maximum d'activité qu'on peut faire une prévision à courte échéance; mais, je l'ai éprouvé moi-même en juillet 1959, un changement de régime peut toujours survenir inopinément.

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2479.

(*Observatoire de Paris.*)

PALÉOBOTANIQUE. — *Classification des spores et des pollens du Carbonifère au Lias.* Note (*) de M. **Paul Corsin**, Mlle **Josiane Carette**, MM. **Jacques Danzé** et **Jean-Pierre Laveine**.

Les spores et pollens fossiles, quelle que soit leur position géologique, ont récemment fait l'objet d'une nouvelle classification par Potonié (1). Cet auteur reprenant ses essais antérieurs ainsi que ceux de nombreux chercheurs, en les modifiant très souvent, a certes beaucoup simplifié le travail de description effectué par les palynologistes. Cependant, voulant restreindre nos recherches au Carbonifère et à la partie inférieure du Secondaire et dans le but de faciliter les futurs travaux, nous croyons utile de proposer une classification remaniée, incorporant les dernières découvertes et ne tenant pas compte des limites stratigraphiques.

Remarques préliminaires. — Considérant qu'au point de vue morphographique il est parfois difficile de distinguer micro- et mégaspores et que la limite arbitraire (200 μ) permettant de classer ces « spores » n'est pas toujours respectée, nous rangerons ensemble ces divers organismes et utiliserons le même nom de genre, quelle que soit la taille des spécimens observés.

Nous maintenons les groupes « Sporonites », « Sporites » et « Pollenites » bien que la distinction soit parfois délicate.

A. Sporonites (tableau I). — Pour éviter que le même terme « Sporonites » ne désigne à la fois un groupe et un genre, nous avons fait précéder ce nom du préfixe *fungi-* pour les spores rapportées jusqu'ici au genre *Sporonites* (= *Fungisporonites* nov. comb.). D'autre part, on appelait *Sclerotites* et *Reticulatasporites* des genres de spores rentrant dans les *Sporonites*; afin d'éviter toute confusion et de préciser leur origine, nous avons été conduits à les ranger sous les vocables *Sclerosporonites* nov. comb. et *Reticulatasporonites* nov. comb.

La terminaison *sporonites* sera ajoutée par conséquent à tous les genres de spores assimilés aux Champignons; de même *sporites* terminera tous les noms de genres de spores de Cryptogames vasculaires et *pollenites* ceux des pollens des Préphanérogames et des Phanérogames.

B. Sporites (tableau I). — Dans le groupe des *Sporites* nous avons incorporé des divisions nouvelles ou employées depuis peu : dilètes, tétralètes, circularètes et nous avons classé les divisions retenues par ordre de complexité croissante, ce qui, jusqu'à présent, avait été négligé (A-, Mono-, Di-, Tri-, Tétralètes, Circularètes).

Tout en respectant les désinences de radical *a*, *o*, *i* adoptées jusqu'ici pour les Alètes, Monolètes, Trilètes, nous proposons d'y ajouter les désinences *u* pour les Dilètes et *e* pour les Circularètes. Les Tétralètes, qui nous semblent constituer des formes tératologiques de spores trilètes, conservent provisoirement la même terminaison que celles-ci.

TABLEAU I.

Classification des spores du Carbonifère au Lias.

Groupe.	Division.	Subdivision.	Série.	Ex. de genre.
SPORONITES				*Reticulatasporonites*
SPORITES	ALÈTES	AZONALÈTES		*Granulatasporites*
		ZONALÈTES		*Zonalasporites*
	MONOLÈTES	AZONOMONOLÈTES	Lævigato	*Lævigatosporites*
			Granulato	*Punctatosporites*
			Verrucato	*Verrucososporites*
			Apiculato	*Spinososporites*
			Murornato	*Microfoveolatosporites*
			Perino	*Perinosporites*
		ZONOMONOLÈTES	Cingulato	*Speciososporites*
			Zonato	*Pericutosporites*
		BULLATOMONOLÈTES		*Torosporites*
	DILÈTES		Lævigatu	*Leschikusporites*
			Apiculatu	*Planusporites*
	TRILÈTES	AZONOTRILÈTES	Lævigati	*Deltoidisporites*
			Granulati	*Granulatisporites*
			Verrucati	*Verrucosisporites*
			Apiculati	*Colisporites*
			Baculati	*Raistrickisporites*
			Murornati	*Reticulatisporites*
			Perini	*Perinisporites*
			Scutuli	*Dulhuntyisporites*
		ZONOTRILÈTES	Cingulati	*Densisporites*
			Zonati	*Cirratrisporites*
			Coronati	*Superbisporites*
		AURITOTRILÈTES		*Triquisporites*
		AURITOLAGÉNOTRILÈTES		*Expansisporites* nov. gen. (= *Valvisisporites pro parte*)
		LAGÉNOTRILÈTES		*Lageniculisporites*
		CYSTITRILÈTES		*Cystisporites*
	TÉTRALÈTES			*Apiculatisporites* (f. tératologiques)
	CIRCULARÈTES			*Circularesporites* nov. gen.

Les voyelles caractéristiques sont aussi employées pour les appellations des séries correspondantes. D'autre part, nous avons essayé d'étendre aux Monolètes et aux Dilètes, en fonction des genres existants, les appellations de série déjà utilisées chez les Trilètes.

1° *Alètes.* — La division des Alètes a été conservée dans le sens défini par Ibrahim [2], c'est-à-dire restreignant cette appellation aux spores sans marque de déhiscence.

2° *Monolètes.* — Parmi les Monolètes, en plus des subdivisions des Azonomonolètes et des Zonomonolètes, nous avons repris la subdivision, jusqu'ici peu utilisée des Bullatomonolètes [3] pour désigner des spores particulières comme *Torosporites* nov. comb. (= *Torispora*).

TABLEAU II.

Classification des pollens du Carbonifère au Lias.

Groupe.	Division.	Subdivision.	Série.	Ex. de genre.
POLLENITES	NAPITES	AZONANAPITES		*Inaperturopollenites*
		ZONANAPITES		*Kraeuselipollenites*
	SACCITES	MONOSACCITES	Aletesacciti	*Florinipollenites pro parte*
			Monoletesacciti	*Ovalipollenites*
			Triletesacciti	*Micropollenites*
		DISACCITES	Striatiti	*Lueckipollenites*
			Disaccitrileti	*Illinipollenites*
			Disacciatrileti	*Alipollenites*
		POLYSACCITES		*Alatipollenites*
	CIRCUMPOLLES			*Classopollenites*
	PLICATES	PRÆCOLPATES		*Schopfipollenites*
		MONOCOLPATES	Diptyches	*Acuminellapollenites*
			Intortes	*Lagenellapollenites*
			Retectines	*Ginkgoretectinapollenites*
			Monoptyches	*Decussatipollenites*
			Zonoptyches	*Involutellapollenites*
		POLYPLICATES		*Vittatinapollenites*

Dans le but d'homogénéiser la terminologie et conformément à ce que nous avons dit ci-dessus, nous avons remplacé les noms de série *psilamonoleti* par *lævigato*, *perimonoleti* par *perino* et scindé la série des *ornati* en *granulato*, *verrucato*, *apiculato* et *murornato*. La subdivision des Zonomonolètes a été divisée en deux séries : *cingulato* et *zonato*.

3° *Dilètes*. — Le même processus a été repris pour la Division des Dilètes, ce qui nous a conduits à établir les séries des *lævigatu* et *apiculatu*.

4° *Trilètes*. — Nous avons introduit parmi les subdivisions des Trilètes telles qu'elles ont été revues par Alpern ([4]) la subdivision des Auritolagénotrilètes pour un type de spores qui possède les expansions auriculaires des Auritotrilètes et la protubérance apicale des Lagénotrilètes.

D'autre part, considérant que les Cystites portent toujours une marque en Y, nous avons ramené cette division parmi les Trilètes, sous le nom de Cystitrilètes.

En ce qui concerne les Azonotrilètes, nous avons repris les séries des *lævigati*, *granulati*, *verrucati*, *apiculati*, *baculati*, *murornati*, transformé les *perinotriliti* en *perini* et créé la série des *scutuli* pour les spores possédant trois écussons équatoriaux.

Chez les Zonotrilètes, à côté des *cingulati* et *zonati*, nous proposons la série nouvelle des *coronati* pour les spores ornées d'une couronne équatoriale formée de filaments plus ou moins anastomosés.

Par contre, nous avons supprimé le terme *auriculati* qui ne se justifiait pas au niveau de la série, car il faisait double emploi avec Auritotrilètes, nom de la subdivision.

5° *Tétralètes.* — Nous avons cru devoir créer la division des Tétralètes pour des spores possédant une marque d'accolement en forme de croix. Ce sont probablement des cas tératologiques mais, dans une classification morphographique, il était utile de souligner leur présence.

6° *Circularètes.* — Cette nouvelle division renferme des spores caractérisées par une surface d'accolement circulaire qui s'explique par le fait que les éléments reproducteurs étaient réunis par deux (dyade). La taille des très nombreux spécimens observés jusqu'à présent varie entre 50 et 400 μ.

C. POLLENITES (tableau II). — Pour les *Pollenites* nous avons repris dans son ensemble la classification de Potonié (1960), toutefois nous réservons le terme de *Napites* uniquement pour les pollens sans marque de déhiscence.

D'autre part, dans le but de standardiser les dénominations, nous avons remplacé *Vesiculomonoraditi* par *Monoletasacciti* et nous avons ainsi, parmi les Monosaccites, les trois séries : *Aletesceciti*, *Monoletasacciti* et *Triletesacciti*. En outre, nous employons le terme *Circumpolles* au niveau de la division dans le sens défini par Klaus (5).

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) *Beihefte z. geol. Jahrbuch*, 23, 1956; 31, 1958 et 39, 1960.

(2) *Thèse*, Berlin, 1933.

(3) S. DYBOVA et A. JACHOWICZ, *Inst. geol. Prague*, 23, 1957.

(4) *Thèse*, Paris, 1959.

(5) *Jahrbuch d. geol. Bund.*, 5, 1960, p. 107-182.

(*Institut de la Houille de Lille.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Sur la topologie spectrale d'un anneau.* Note (*) de M. **Jean Guérindon**, transmise par M. Louis Antoine.

On définit une application continue du spectre premier d'un anneau noethérien sur un sous-espace compact de l'espace des séries entières à coefficients entiers. Les notations sont celles d'une Note antérieure. Une publication ultérieure reprendra les démonstrations ([1]).

Soit $\mathfrak{S}$ le spectre premier d'un anneau A, commutatif, unitaire et *noethérien*. Munissons $\mathfrak{S}$ de la topologie de Zariski, topologie Z pour laquelle les ensembles fermés sont les diviseurs premiers d'un idéal quelconque. Soit pour tout $p \in \mathfrak{S}$, l'anneau localisé $B = A_p$, M son idéal maximal et a_n la dimension de M^n/M^{n+1} et $F_p(z)$ la série en z, $\sum_0^\infty a_n z^n$ ($|z| < 1$).

D'après la théorie des modules gradués [*cf.* ([1])] on a

$$F_p(z) = \frac{e}{(1-z)^d} + \ldots + c_k(1-z)^k,$$

d étant la *hauteur* de p ou *dimension* de B, e la multiplicité. D'autre part, on a l'inégalité $d \leqq a_1$ avec égalité si et seulement si B est régulier [*cf.* ([2]) et ([3])].

L'application $f : p \to F_p(z)$ envoie $\mathfrak{S}$ dans l'espace Σ des séries entières en z, à coefficients entiers rationnels. Définissons sur Σ la topologie σ pour laquelle un système fondamental de voisinage de $\varphi_0 \in \Sigma$ est donné par les ensembles $\mathcal{V}(R, \varepsilon, \varphi_0)$ qui sont définis de la manière suivante. On dira que $\varphi \in \mathcal{V}$ s'il existe R et ε positifs ($0 \leqq R < 1$) tels que $|z| \leqq R$ entraîne $|\varphi - \varphi_0| \leqq \varepsilon$. On voit alors que la topologie σ est *séparée* : on applique les inégalités de Cauchy, les coefficients étant par ailleurs des entiers.

Si l'on se restreint au spectre maximal $\mathfrak{S}_0$ on voit que f est continue dès que A est semi-local ou bien principal. On a le :

Théorème. — *Si f est continue sur $\mathfrak{S}_0$,* A *est de dimension finie.*

Désignons par R l'équivalence d'application de f, par $\mathfrak{S}'_0$ le quotient de $\mathfrak{S}_0$ par R, par $\mathfrak{T}_0$ l'image $f(\mathfrak{S}_0)$, par f^* l'application canonique de $\mathfrak{S}'_0$ sur $\mathfrak{T}_0$. Il y a continuité pour f^* [*cf.* ([4β])]. Comme $\mathfrak{S}_0$ est quasi compact (théorème de Borel-Heine-Lebesgue) il en est de même de $\mathfrak{S}'_0$ et comme Σ est séparé, on en déduit la *compacité* de l'image $f(\mathfrak{S}_0)$ et de $\mathfrak{S}'_0 = \mathfrak{S}_0/R$ [*cf.* ([4β])].

Soit alors μ l'application qui à tout $F_q \in \mathfrak{T}_0$ associe le nombre réel positif $\mu(q) = \sup |F_q(z)|$ pour z avec $|z| \leqq 1/2$. Comme les a_n sont positifs on a $\mu(q) = F_q(1/2)$. On en déduit que l'*application* μ *est continue* : en effet, ε étant donné, $F_q(z) \in \mathfrak{V}(1/2, \varepsilon, p)$ et $|z| \leqq 1/2$ entraînent $|F_q(z) - F_p(z)| \leqq \varepsilon$ et pour $z = 1/2$, $|\mu(q) - \mu(p)| \leqq \varepsilon$. Par compacité de $\mathfrak{T}_0$ il existe un nombre réel N (entier par exemple) tel qu'on ait $\mu(q) \leqq N$ pour tout $q \in \mathfrak{S}_0$. On déduit de l'inégalité rappelée précédemment qu'on a $d = d(q) \leqq N$. Finalement *la dimension de* A *est finie*, appelant dimension D de A la borne supérieure des $d(q)$, d'où le théorème.

On considère maintenant l'espace $\mathfrak{T}$ associé à un anneau noethérien de dimension *finie* D. On a pour tout $\varphi \in \mathfrak{T}$

$$\varphi = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n = \frac{b_h}{(1-z)^h} + \ldots + \frac{b_1}{1-z} + c_0 + c_1(1-z) + \ldots + c_k(1-z)^k,$$

avec $h \leqq D$, les b_i et les c_j étant des entiers rationnels. Si l'on a

$$U = \sum_{\rho=-D}^{+\infty} u_\rho (1-z)^\rho \qquad \text{et} \qquad V = \sum_{\rho=-D}^{+\infty} v_\rho (1-z)^\rho,$$

posons

$$d(U, V) = \sup |u_\rho - v_\rho| \; (-D \leqq \rho < +\infty).$$

On définit ainsi une *métrique* sur l'ensemble $\mathfrak{T}$. Désignons par τ la topologie (séparée) associée.

On appellera *indice de régularité* de A la borne supérieure des degrés des polynomes $(1-z)^D F_p(z)$ lorsque p décrit $\mathfrak{S}$. Par exemple, pour A *régulier* de dimension D l'indice est D.

Si f est continue, il y a alors équivalence entre les propriétés : a. l'indice δ *de* A *est fini; b. les topologies* σ *et* τ *coïncident et c. l'ensemble* $\mathfrak{T}$ *est fini.* En effet, si $\delta < \infty$, posons

$$\psi(z) = U(z) - V(z) = \frac{b'_h}{(1-z)^h} + \ldots + \frac{b'_0}{1-z} + c'_0 + c'_1(1-z) + \ldots + c'_k(1-z)^k,$$

alors de $d(U, V) \leqq a$ et $|z| \leqq R$, il vient $|\psi(z)| \leqq a\, b(R)$ avec $b(R) = \sum_{k \leqq D-\delta} [[1/(1-R)]^k + (1+R)^k]$ et donc tout voisinage pour σ de la forme $\mathfrak{V}(R, \varepsilon, U)$ est un voisinage pour τ. Comme τ est séparée et σ compacte on a $\sigma = \tau$. Alors $\sigma = \tau$ entraîne que $\mathfrak{T}$ est fini, car il contient des recouvrements finis aussi petits qu'on veut.

Remarquons que si δ est fini, alors pour chaque $p \in \mathfrak{S}$, a_n est égal (pour $n \geqq \delta$) à la valeur du polynome caractéristique associé à p. C'est notamment le cas d'un anneau A régulier [*cf.* ([3α])] : $\mathfrak{T}$ est l'ensemble des

fonctions $1/(1-z), \ldots, 1/(1-z)^d$ si A est de dimension d. En effet, chaque anneau de fraction A_p est régulier de dimension $r \leqq d$ et

$$\sum_{n\geq 0} \binom{n+r-1}{r-1} z^n = \frac{1}{(1-z)^r}.$$

Il n'y a pas continuité sur $\mathfrak{S}$ dans ce dernier cas.

Les résultats précédents s'étendent facilement à un *module* E de type fini sur A fixé. L'ensemble des fonctions D associées est alors un *demi-anneau* A′ lorsque E varie (lois + et × avec distributivité). En particulier, au produit tensoriel sur A de E_1 et E_2 est associé en chaque point de $\mathfrak{T}$ le produit des fonctions respectivement associées à E_1 et E_2.

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1718; *Séminaire Dubreil-Pisot*, exposé du 13 février 1961.

(2) ZARISKI et SAMUEL, *Commutative Algebra*, 2, Van Nostrand, chap. 8, § 9 et chap. 8, § 11, th. 25 *b*.

(3) *Proc. Intern. Sympos. Tokyo-Nikko*, 1955 : α. J.-P. SERRE, *Sur la dimension homologique des anneaux et modules noethériens*; β. M. NAGATA, *The theory of multiplicity*, th. 5.

(4) BOURBAKI, *Topologie générale*, 1953, fasc. rés. : α. § 5, n° 3 et β. § 6, n° 15.

(5) BOURBAKI, *Topologie générale* (2e éd.), chap. 1 et 2.

(*Faculté des Sciences de l'Université de Rennes.*)

ÉQUATIONS DIFFÉRENTIELLES. — *Sur une classe d'équations différentielles indéfinies du deuxième ordre qui apparaît dans la théorie de l'élasticité, dans l'électronique et dans la technique.* Note (*) de M. **Ivan Bandic**, présentée par M. René Garnier.

1. Il s'agit de l'équation différentielle indéfinie du deuxième ordre aux fonctions inconnues $y = y(x)$ et $z = z(x)$:

$$(1)\qquad f\Delta_2(y) + g\Delta_2(z) = h(x, \Delta_1(y), \Delta_1(z)), \qquad f = f(x), \qquad g = g(x),$$

où h est une fonction homogène par rapport à $\Delta_1(y)$ et $\Delta_1(z)$ de degré m.

On désigne, en outre, par le symbole $\Delta_n(u)$ la $n^{\text{ième}}$ dérivée relative de la fonction $u = u(x)$ que M. Petrović [1], introduit au moyen de la définition $\Delta_n(u) = (u^{(n)}/u)$, $u^{(n)} = (d^n u/dx^n)$.

De tous les rapports nombreux existant entre les dérivées relatives qui suivent de cette définition, on utilise

$$\Delta_1(uv) = \Delta_1(u) + \Delta_1(v); \qquad \Delta_1\left(\frac{u}{v}\right) = \Delta_1(u) - \Delta_1(v); \qquad \Delta_1(u^n) = n\,\Delta_1(u);$$

$$\Delta_2(u) = \Delta'_1(u) + \Delta_1^2(u); \qquad \Delta_1\left(\exp\int u\,dx\right) = \exp\int \Delta_1(u)\,dx = u.$$

où $u = u(x)$, $v = v(x)$.

(1.1) On démontre dans le présent travail que la solution $y(x)$, $z(x)$ de l'équation (1) peut être exprimée, dans certains cas, sous la forme

$$(2)\qquad y = y(x, \lambda, c_1, c_2); \qquad z = z(x, \lambda, c_1, c_2),$$

où c_1 et c_2 sont des constantes et $\lambda = \lambda(x)$ est une fonction arbitraire.

Les résultats obtenus sont ensuite appliqués à certaines équations différentielles indéfinies et ordinaires du deuxième ordre de la théorie de l'élasticité, de l'électronique et de la technique.

2. Lorsqu'on introduit en (1) les fonctions $\varphi = \varphi(x)$ et $\mathfrak{I} = \mathfrak{I}(x)$ par la voie de substitution $\Delta_1(y) = \varphi$, $\Delta_1(z) = \mathfrak{I}\varphi$ on obtient

$$(3)\qquad y = c_1 \exp\int \varphi\,dx, \qquad z = c_2 \exp\int \mathfrak{I}\varphi\,dx$$

on arrive à l'équation différentielle du premier ordre selon la fonction inconnue $\varphi(x)$:

$$(4)\qquad (f + g\mathfrak{I})\varphi' + (f + g\mathfrak{I}^2)\varphi^2 + g\mathfrak{I}'\varphi = \varphi^m h \qquad [h = h(x, 1, \mathfrak{I})].$$

La solution de l'équation (1) est donc donnée par les relations (3) qui ont la forme (2), si $\varphi(x)$ peut être exprimé comme fonction de $\mathfrak{I}(x)$ de l'équation différentielle (4).

(2.1) L'équation (4) est intégrable, par exemple si $m = 1$ ou bien si $m = 2$, car elle apparaît, dans ce cas-ci, sous forme de l'équation de Bernoulli.

Des solutions particulières de l'équation (4) sont :

$$(5)\qquad \varphi=\theta\left(\int\frac{f+g\mathfrak{S}^2}{f+g\mathfrak{S}}\theta\,dx\right)^{-1},\qquad \theta=\exp\int\frac{h-g\mathfrak{S}'}{f+g\mathfrak{S}}dx\qquad (m=1),$$

$$(6)\qquad \varphi=\theta\left(\int\frac{f+g\mathfrak{S}^2-h}{f+g\mathfrak{S}}\theta\,dx\right)^{-1},\qquad \theta=\exp\left(-\int\frac{g\mathfrak{S}'}{f+g\mathfrak{S}}dx\right)\qquad (m=2).$$

3. Dans ce paragraphe on a exposé les applications des résultats de 2 à la solution de certaines équations de forme (1) qui apparaissent en technique, dans la théorie de l'élasticité et en électronique.

(3.1) En cherchant la solution d'un problème de technique, M. R. Gran Olsson [2] arriva à l'équation différentielle

$$(7)\qquad (v''-2av')f-vf''=0\qquad [v=v(x),\ f=f(x),\ a=\text{Cte}].$$

D. Mitrinovic [3] introduit deux méthodes pour la solution de l'équation (7) au moyen des quadratures.

L'équation (7) est ici traitée comme une équation indéfinie aux fonctions aux inconnues $v(x)$ et $f(x)$, qui peut être exprimée sous forme (1), avec $m=1$:

$$(8)\qquad \Delta_2(v)-\Delta_2(f)=2a\,\Delta_1(v).$$

En vertu de (3), la solution de l'équation (8) est $v=c_1\exp\int\varphi\,dx$; $f=c_2\exp\int\varphi\mathfrak{S}\,dx$ et l'on trouve, en même temps, en vertu de (6) que φ et $\mathfrak{S}$ sont liés par la relation

$$\varphi=\theta\left(\int(1+\mathfrak{S})\,\theta\,dx\right)^{-1},\qquad \theta=\frac{1}{\mathfrak{S}-1}\exp 2a\int\frac{dx}{1-\mathfrak{S}}.$$

(3.2) L'équation différentielle indéfinie

$$(9)\qquad r''+\left[\frac{\Phi'}{2\Phi}\right]r'+\left[\frac{\Phi''}{4\Phi}\right]r=0\qquad [r=r(t),\ \Phi=\Phi(t)]$$

apparaît dans un problème d'électronique [4].

Cette équation peut être exprimée sous forme de l'équation (1) avec $m=2$:

$$(10)\qquad 4\,\Delta_2(r)+\Delta_2(\Phi)=-2\,\Delta_1(r)\,\Delta_1(\Phi).$$

La solution de l'équation (10) est, d'après (3),

$$(11)\qquad r=c_1\exp\int\varphi\,dt,\qquad \Phi=c_2\exp\int\varphi\mathfrak{S}\,dt,\qquad \varphi=\left\{(\mathfrak{S}+4)\int\frac{\mathfrak{S}^2+2\mathfrak{S}+4}{(\mathfrak{S}+4)^2}dt\right\}^{-1}.$$

(3.3) Un problème de la théorie de l'élasticité [5] est réduit à la résolution de l'équation différentielle linéaire avec (1) $m=2$:

$$(12)\qquad \Delta_2(y)-a\,\Delta_2(z)=(1-a)\,\Delta_1^2(z)\qquad (a=\text{Cte}).$$

La solution de l'équation (12) est donnée par les relations (3), où en vertu de (6)

$$\varphi = \left\{ (1 - a\Xi) \int \frac{1 - \Xi^2}{(1 - a\Xi)^2} dx \right\}^{-1}.$$

(3.4) La méthode appliquée en 2 peut, dans certains cas, être également utilisée pour la résolution des équations indéfinies qui n'apparaissent pas sous forme (1).

En cherchant la solution d'un problème de la théorie de l'élasticité, P. Neményi et C. Truesdell ([6]) arrivent à une équation de la forme

$$(13) \qquad \Delta_1(y)\,\Delta_2(z) - \Delta_2(y)\,\Delta_1(z) = \frac{1 - n^2}{x}\,\Delta_2(z) \qquad (n = \text{Cte}),$$

où les dérivées relatives ont été prises selon la variable x.

Prenant en considération que $\Delta_2(u) = \Delta_1(u)\,\Delta_1(u')$ $[u = u(x)]$ l'équation (13) peut être exprimée sous la forme

$$\Delta_1(y)\,\Delta_1(z)\,\Delta_1\left(\frac{z'}{y'}\right) = \frac{1 - n^2}{x}\,\Delta_1(z)\,\Delta_1(z')$$

ou bien, puisque $z \not\equiv$ Cte :

$$\Delta_1(y)\,\Delta_1\frac{z'}{y'} = \frac{1 - n^2}{x}\,\Delta_1(z').$$

En introduisant $\varphi = \varphi(x)$ et $\Xi = \Xi(x)$ par $\Delta_1(y) = \varphi$, $\Delta_1(z') = \Xi\varphi$ la dernière équation apparaît sous la forme

$$\varphi' + \varphi^2 + \frac{1 - n^2}{x}\varphi\Xi = \varphi^2\Xi, \qquad \text{d'où} \qquad \Xi = \frac{x(\varphi + \Delta_1(\varphi))}{x\varphi + (n^2 - 1)}.$$

On trouve alors la solution de l'équation (13)

$$y = c_1 \exp \int \varphi\, dx; \qquad z = c_2 \int \left(\exp \int \Xi\varphi\, dx \right) dx.$$

(*) Séance du 6 novembre 1961.

([1]) M. PETROVIĆ, *Posebna izdanja S. A. N.*, knj. CXI (Monographies de l'Académie Serbe des sciences), 111 (en langue serbe), 1936, Beograd.

([2]) M. R. GRAN-OLSSON, Ingenieur-archiv, Berlin, 1934.

([3]) D. MITRINOVIC, *Kgl. norske vid. selskals forhand*, 28, n° 11, Oslo, 1956.

([4]) V. I. GAPONOV, *Elektronika*, 1, Moscou, 1960, p. 53.

([5]) O. JENSSEN, *J. Math. Phys.*, 34, n° 1, Baltimore, 1960.

([6]) P. NEMÉNYI et C. TRUESDELL, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 29, n° 5, Boston, 1943.

(*Faculté de Pharmacie de Beograd, Deligraska*, 35, *Yougoslavie.*)

ANALYSE HARMONIQUE. — *Transformées de Fourier des fonctions pseudo-aléatoires.* Note (*) de M. **Jean Bass**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

Dans cette Note, je me propose d'adapter aux fonctions ordinaires certaines méthodes classiques d'Analyse harmonique des fonctions aléatoires stationnaires de second ordre. Les fonctions considérées sont des fonctions complexes $f(t)$ de la variable réelle t, définies pour tout t, nulles pour $t < 0$, localement intégrables, et telles que $M|f|^2$ existe, où $M(\quad)$ désigne l'opérateur $\lim_{T \to \infty} (1/T) \int_0^T (\quad)\, dt$. Ces fonctions constituent un sous-espace P non vectoriel de l'espace B_2 des fonctions telles que $\limsup_T (1/T) \int_0^T |f|^2\, dt$ soit fini (espace de Besicovitch).

Théorème 1. — *Soit f_n une suite de* P — *fonctions telles que* $M f_n \bar{f}_k$ *existe pour tout couple n, k. Si cette suite satisfait à la condition de Cauchy, c'est-à-dire si* $M|f_n - f_k|^2 < \varepsilon$ *dès que n, $k > n_0(\varepsilon)$, il existe une* P — *fonction f telle que* $\lim_{n \to \infty} M|f - f_n|^2 = 0$. *Si g est une* P-*fonction telle que* $M \bar{f}_n g$ *existe pour tout n,* $M \bar{f} g$ *existe.*

En effet, d'après un théorème de Marcinkiewicz (¹), f_n tend vers une limite f appartenant à B_2. On applique l'inégalité triangulaire aux quantités.

$$A = \sqrt{\frac{1}{T}\int_0^T |f - g|^2\, dt}, \qquad B = \sqrt{\frac{1}{T}\int_0^T |f - f_n|^2\, dt},$$

$$C = \sqrt{\frac{1}{T}\int_0^T |f_n - g|^2\, dt}.$$

On choisit n, puis T, assez grands pour que $B < \varepsilon$, et pour que C diffère de moins de ε de sa limite pour $T \to \infty$. On en déduit que A est, relativement à T, une suite numérique de Cauchy. A tend donc vers une limite, et $M|f - g|^2$ existe pour tout g tel que $M \bar{f}_n g$ existe, en particulier pour $g = 0$.

Théorème 2. — *Soient f_n, g_p deux suites de* P-*fonctions telles que* $M \bar{f}_n g_p$ *existe pour tout couple n, p. Si ces suites satisfont aux hypothèses du théorème* 1, *leurs limites f, g admettent un produit moyen* $M \bar{f} g$.

Application. — Soit Δ un intervalle fixé sur l'axe réel. On pose

$$K_\Delta(\alpha) = \int_\Delta e^{-2i\pi\lambda s}\, ds, \qquad J_\Delta(\omega, \lambda) = \int_{-\lambda}^{\lambda} e^{2i\pi\alpha\omega} K_\Delta(\alpha)\, d\alpha.$$

A toute fonction pseudo-aléatoire (²) $f(t)$ on associe la fonction

$$Y_\lambda(t, \Delta) = \int_{-\lambda}^{\lambda} K_\Delta(\alpha) f(\alpha + t)\, d\alpha,$$

$\lambda > 0$ étant fixé, $Y_\lambda(t, \Delta)$, convolution de f par une fonction absolument intégrable, est pseudo-aléatoire. On démontre alors les théorèmes suivants :

THÉORÈME 3. — *Quand* $\lambda \to \infty$, $Y_\lambda(t, \Delta)$ *tend, au sens du théorème* 1, *vers une limite* $Y(t, \Delta)$, *c'est-à-dire que* $\lim\limits_{\lambda \to \infty} |Y(t, \Delta) - Y_\lambda(t, \Delta)|^2 = 0$. $Y(t, \Delta)$ *est en général pseudo-aléatoire. Il peut arriver que* $M|Y(t, \Delta)|^2 = 0$.

On introduit en effet la fonction de corrélation

$$\gamma(h) = M\bar{f}(t) f(t+h) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{2i\pi\omega h}\, d\sigma(\omega).$$

de f. On voit que

$$M|Y_\lambda(t, \Delta) - Y_{\lambda'}(t, \Delta)|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} |J_\Delta(\omega, \lambda) - J_\Delta(\omega, \lambda')|^2\, d\sigma(\omega).$$

On en déduit facilement que la condition de Cauchy est satisfaite. La limite $Y(t, \Delta)$ existe donc. Elle a pour fonction de corrélation

$$\int_\Delta e^{2i\pi\omega h}\, d\sigma(\omega).$$

$Y(t, \Delta)$ est donc pseudo-aléatoire, sauf si, dans Δ, σ ne varie pas.

THÉORÈME 4 :

a. $$M[\bar{Y}(t, \Delta) Y(t+h, \Delta')] = \int_{\Delta \cap \Delta'} e^{2i\pi\omega h}\, d\sigma(\omega);$$

b. $$M[\bar{Y}(t, \Delta) f(t+h)] = \int_\Delta e^{2i\pi\omega h}\, d\sigma(\omega).$$

THÉORÈME 5. — *Si* $M\bar{f}(t)\, g(t+h)$ *existe pour tout* h, $M\bar{Y}(t, \Delta)\, g(t+h)$ *existe et a pour valeur*

$$M[\bar{Y}(t, \Delta) g(t+h)] = \int_\Delta e^{2i\pi\omega h}\, d\sigma_{fg}(\omega),$$

où σ_{fg} *est la fonction spectrale mutuelle de* f, g, *définie par*

$$M[\bar{f}(t) g(t+h)] = \int_{-\infty}^{\infty} e^{2i\pi\omega h}\, d\sigma_{fg}(\omega).$$

THÉORÈME 6. — *Soit* $\Delta_1, \ldots, \Delta_n$ *une suite finie d'intervalles contigus tels que, lorsque* $n \to \infty$:

a. la longueur du plus grand des Δ_k *tende vers* 0;

b. la réunion des Δ_k *recouvre à la limite tout l'axe réel.*

La somme

$$S_n = \sum_{k=1}^{n} e^{2i\pi\omega_k h}\, Y(t, \Delta_k), \qquad \omega_k \in \Delta_k$$

tend vers une limite égale à $f(t+h)$, *en ce sens que*

$$\lim_{n \to \infty} M|S_n - f(t+h)|^2 = 0.$$

La démonstration consiste à développer $M\,|\,S_n - f(t+h)\,|^2$ à l'aide du théorème 4 et à utiliser le fait que

$$M[\overline{Y}(t, \Delta_k)\,Y(t, \Delta_l)] = 0 \qquad \text{si } k \neq l,$$
$$= \int_{\Delta_k} d\sigma(\omega) \qquad \text{si } k = l.$$

La somme S_n peut être considérée comme l'approximation d'une intégrale (définie en moyenne quadratique), ce qui permet d'utiliser pour $f(t+h)$ la représentation

$$f(t+h) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{2i\pi\omega h}\,Y(t, d\omega),$$

le symbole $Y(t, d\omega)$ ayant les propriétés formelles suivantes :

$$M[\overline{Y}(t, d\omega)\,Y(t, d\omega')] = 0,$$
$$M\,|\,Y(t, d\omega)\,|^2 = d\sigma(\omega).$$

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) J. Marcinkiewicz, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 157.

(2) J. Bass, *Bull. Soc. Math. Fr.*, 87, 1959, p. 1 à 64.

ASTROPHYSIQUE. — *Calcul de sections d'excitation par chocs électroniques dans* O VI. Note (*) de M. **Oleg Bely**, présentée par M. André Danjon.

La méthode de Coulomb-Born est employée pour le calcul des sections inélastiques $2\,^2S \to 2\,^2P$ et $2\,^2S \to 3\,^2P$.

Dans ce qui suit, nous négligerons l'interaction spin-orbite, l'échange des électrons, mais nous essayerons de tenir compte du couplage entre les divers niveaux atomiques. Nous adapterons les unités atomiques : $e = h = m = 1$. $\Psi\left[\alpha LSM_LM_S; \vec{R}\right]$ désignera la fonction d'onde (antisymétrique) de l'atome dans l'état αLM_LSM_S (α = configuration); $\Phi\left(\vec{k}, \vec{r}_{N+1}\right)\delta(m_s, \sigma_{N+1})$ sera la fonction d'onde de l'électron libre déterminée dans le potentiel asymptotique $-(Z-N)/r$ (Z, charge du noyau; N, nombre d'électrons de l'atome). Φ peut se décomposer en ondes partielles :

$$\Phi = \sum_{lm} 4\pi k^{-\frac{1}{2}} r_{N+1}^{-1} Y_l^{m*}(\hat{r}_{N+1})\, Y_l^m(\hat{k})\,(i)^l F_{kl}(r_{N+1})$$

avec les deux conditions aux limites :

$$F_{kl}(0) = 0, \qquad F_{kl}(r \to \infty) \to k^{-\frac{1}{2}} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \frac{z}{k}\operatorname{Log} 2kr + \arg\Gamma\left(l + 1 - \frac{z}{k}\right)\right).$$

Les k sont déterminés par la condition de conservation de l'énergie

$$\frac{1}{2}k_i^2 - E_{\alpha LS} = \frac{1}{2}k_f^2 + E_{\alpha' L'S'}.$$

$E_{\alpha LS}$ est l'énergie de l'atome dans l'état αLSM_LM_S. Dans ces conditions la section est

$$Q = \frac{1}{2k_i^2}\,\frac{1}{\omega_{\alpha LS}} \sum_{ll' L^T S^T M_S^T M_L^T} \left| T\left(\alpha SL\tfrac{1}{2} l L^T S^T M_L^T M_S^T k_i \middle| \alpha' S' L' \tfrac{1}{2} l' L^T S^T M_L^T M_S^T k_f\right)\right|^2$$

$$= \frac{1}{2k_i^2}\,\frac{1}{\omega_{\alpha LS}} \sum_{ll' L^T S^T M_L^T M_S^T} |T(\Gamma; \Gamma')|^2$$

$\omega_{\alpha LS}$ est le poids statistique du niveau initial, l et l' sont les moments cinétiques des ondes partielles incidentes et diffusées; L^T et M_L^T le moment cinétique du système atome plus électron et sa projection sur l'axe des Z;

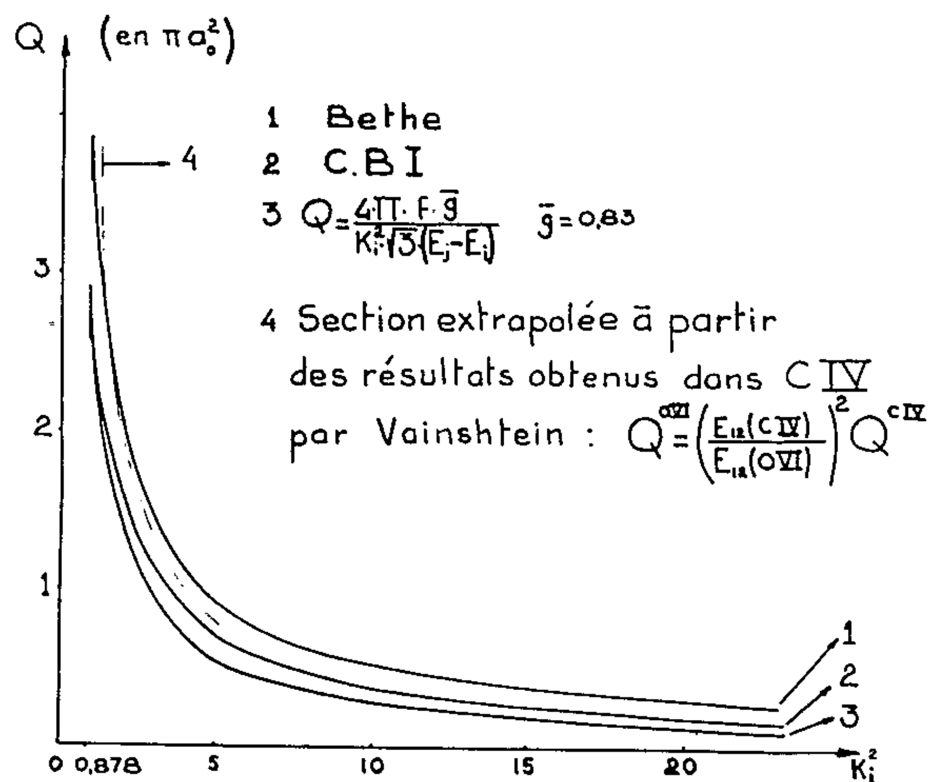
S^T et M_S^T les termes analogues pour le spin du système total précédent. Pour les faibles couplages, l'élément de matrice T est

$$T(\Gamma \mid \Gamma') = 4i\int_0^\infty F_{k_i l}(r_{N+1})\, V_{\Gamma\Gamma'}(r_{N+1})\, F_{k_f l'}(r_{N+1})\, dr_{N+1} = -2i\mathbf{R}(\Gamma \mid \Gamma'),$$

$$V_{\Gamma\Gamma'}(r_{N+1}) = \int \Psi_\Gamma^*(r^{N+1}) \left(\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{r_{N+1,i}}\right) \Psi_{\Gamma'}(r^{N+1})\, dr^{N+1},$$

$$\Psi_\Gamma(r^{N+1}) = \sum_\gamma \langle \gamma \mid \Gamma \rangle\, \Psi\left(\alpha L M_L S M_S \mid \vec{R}\right)\, \delta(m_s, \sigma_{N+1})\, Y_l^m(\hat{r}_{N+1}) \qquad \text{avec } \langle \gamma \mid \Gamma \rangle$$

$$= \delta(\alpha L S l \;\; \alpha' L' S' l')\, C_{M_L m M_L^T}^{L l L^T}\, C_{M_S m_s M_S^T}^{S \frac{1}{2} S^T}$$



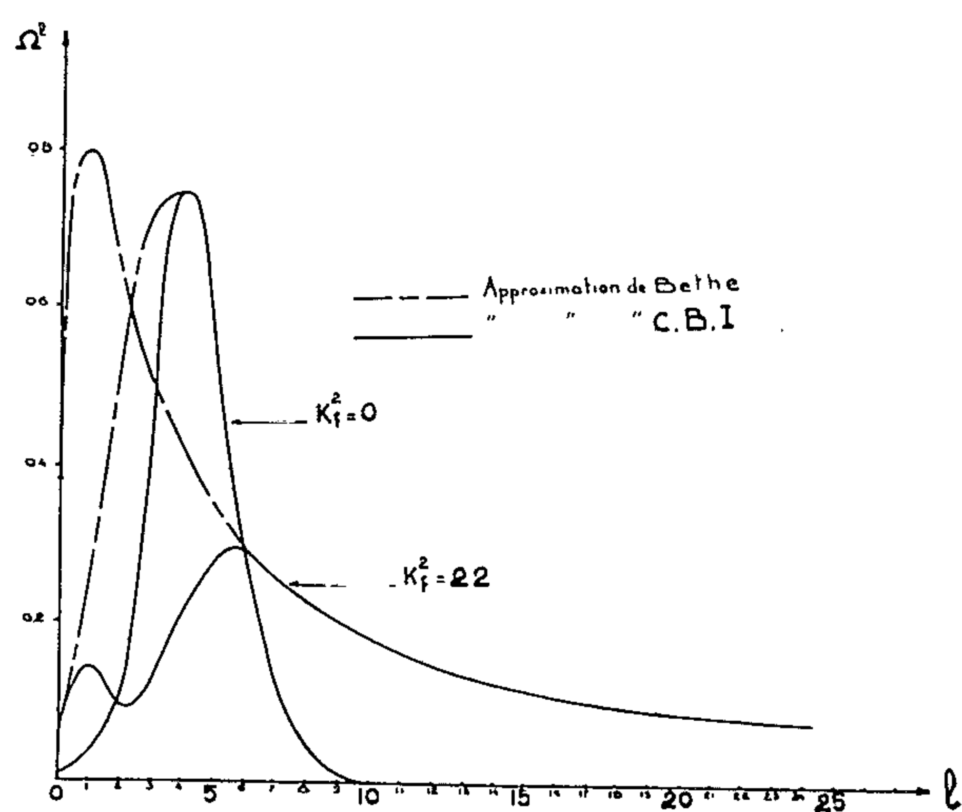


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Différentes approximations pour $2\,^2S \to 2\,^2P$.

Fig. 2. — Variation de Ω^l pour deux énergies différentes.

r^{N+1} = toutes les variables du système total, sauf r_{N+1}. Les $C_{abc}^{\alpha\beta\gamma}$ sont les coefficients de Clebsch-Gordon.

La section Q ne devant pas dépendre de la position de l'axe Z, les éléments de matrice T ne dépendront pas de M_L^T et M_S^T. Étant en couplage L-S, T ne dépendra pas non plus de S^T. La section Q devient alors

$$Q = \frac{1}{2\omega_{\alpha LS}(k_i)^2} \sum_{l l' L^T S^T} (2L^T+1)(2S^T+1)\, |T(k_i \alpha l L L^T \mid k_f \alpha' l' L' L^T)|^2$$

Dans le cas où l'atome considéré est formé d'une couche complète plus un électron de valence, le calcul se simplifie et seule la fonction d'onde de l'électron optique intervient :

$$T(\alpha l L L^T k_i \mid \alpha' l' L' L^T k_f) = 4i \sum_\lambda f_\lambda [lL,\, l'L'L^T]\, R_\lambda(\alpha l L k_i;\, \alpha' l' L' k_f),$$

$$f_\lambda = \langle l L L^T M_L^T \mid P_\lambda(\hat{r}_1 . \hat{r}_2) \mid l' L' L^T M_L^T \rangle,$$

$$(1) \quad R_\lambda = \int_0^\infty P_{nL} P_{n'L'}\, r_1^\lambda\, dr_1 \times \int_0^\infty F_{k_i l}\, F_{k_f l'} \frac{dr_2}{r_2^{\lambda+1}} + \int_0^\infty Z_\lambda[nLn'L' \mid r)\, F_{k_i l} F_{k_f l}\, dr,$$

$$Z_\lambda(nL,\, n'L' \mid r_1) = r_1^\lambda \int_{r_1}^\infty P_{nL} P_{n'L'} \frac{1}{r^{\lambda+1}}\, dr - \frac{1}{r_1^{\lambda+1}} \int_{r_1}^\infty P_{nl} P_{n'L'}\, r^\lambda\, dr.$$

Les coefficients f_{λ} ont été tabulés par Percival et Seaton (¹). Les P_{nl} sont les fonctions de l'électron optique. Si l'on néglige le second terme de l'équation (1), on obtient l'approximation de Bethe. Pour faire apparaître les contributions des divers moments cinétiques incidents, on peut faire la sommation sur $l'L^T$ et S^T :

$$Q = \frac{2}{k_i^2\, \omega_{\alpha LS}} \sum_{l} \Omega^l, \qquad \Omega^l = \sum_{l' L^T} |T(\Gamma, \Gamma')|^2 (2L^T + 1).$$

Si l'on considère les processus de choc pour des transitions dipolaires, on a la formule semi-empirique suivante :

$$Q(i \rightarrow j) = \frac{8\pi}{k_i^2 \sqrt{3}} \frac{f_{ij}\bar{g}}{(E_j - E_i)} \quad (\text{en } \pi a_0^2)$$

f_{ij} est la force d'oscillateur entre les niveaux considérés, g est un facteur de Gaunt effectif [introduit par Burgess, Seaton et Van Regemorter (²)].

Pour la transition 2^2S—3^2P les calculs n'ont été effectués qu'au seuil.

Résultats (calculs faits au seuil) :

$2^2S - 2^2P$.	$2^2S - 2^2P$.	$2^2S - 3^2P$.	$2^2S - 3^2P$.
$Q_{CBI} = 2,90\, \pi a_0^2$	$Q_B = 3,83\, \pi a_0^2$	$Q_{CBI} = 0,053\, \pi a_0^2$	$Q_B = 0,1085\, \pi a_0^2$
$\bar{g} = 0,79$	$\bar{g} = 1,096$	$\bar{g} = 0,52$	$\bar{g} = 1,06$

L'approximation Coulomb-Born II, qui tient compte du couplage, est donnée par l'expression

$$T(CBII) = \frac{-2iR(CBI)}{1 - iR(CBI)}.$$

Dans notre cas cette approximation n'apporte qu'une modification petite (< 5 %). On peut donc dire que le couplage entre les divers niveaux peut être négligé. Les effets d'échange sont surtout importants près du seuil et peuvent, ici, perturber les résultats, mais pas d'une façon excessive car les ondes S, où les effets d'échange sont les plus importants, n'apportent, dans notre cas, qu'une très petite contribution.

Tous les calculs ont été effectués sur l'ordinateur I. B. M. 650 de Meudon, avec des programmes faits et mis au point par M. Van Regemorter

(*) Séance du 2 avril 1962.

(¹) J. C. PERCIVAL et M. J. SEATON, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 53, 1957, p. 654.

(²) BURGESS, SEATON et VAN REGEMORTER (sous presse).

(³) VAINSHTEIN, Institut Lebedev, Moscou, 1961.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

MAGNÉTISME. — *Propriétés magnétiques d'un cristal de pyrrhotine aux basses températures.* Note (*) de MM. **Michel Bin** et **René Pauthenet**, transmise par M. Louis Néel.

La direction de facile aimantation de la pyrrhotine s'écarte du plan (001) au-dessous de 205°K. Nous avons déterminé les variations thermiques des constantes d'anisotropie et de l'aimantation spontanée entre 4,2 et 292°K.

La pyrrhotine Fe_7S_8 a une structure orthohexagonale légèrement monoclinique ([1]). A température ordinaire, l'axe [001] est de très difficile aimantation et le plan (001) relativement de facile aimantation; la direction [100] est de facile aimantation ([2]). Il apparaît aux basses températures une composante ferromagnétique le long de [001] ([3]). Les cristaux naturels sont généralement maclés; les macles ont la forme de feuillets plans, d'environ 3 μ d'épaisseur, parallèles au plan (001); les axes [100] de chaque macle sont décalés de 120° autour de l'axe commun [001] ([4]). Le comportement ferrimagnétique de Fe_7S_8 est dû à une répartition ordonnée inégale des lacunes sur les plans (001) successifs de fer ([5]).

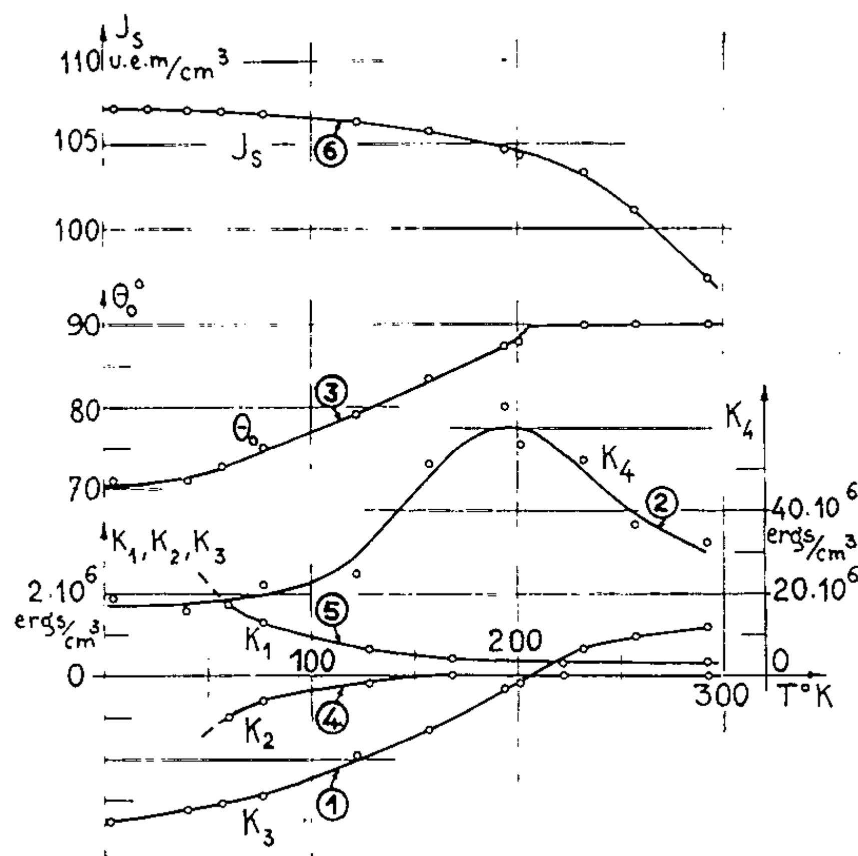
Notre étude a été faite sur un cristal naturel, provenant du Japon, taillé en forme de sphère de 3,7 mm de diamètre; nous désignerons par $n = 4\pi/3$ son coefficient de champ démagnétisant, par θ l'angle du vecteur aimantation spontanée J_s avec [001] et par Φ celui de la projection de J_s sur le plan (001) avec [100]; nous représenterons l'énergie d'anisotropie magnétocristalline par le développement

$$W_K = K_1 \sin^2\theta \sin^2\Phi + K_2 \sin^4\theta \sin^4\Phi + K_3 \cos^2\theta + K_4 \cos^4\theta + K_5 \sin^2\theta \cos^2\theta \sin^2\Phi,$$

limité aux puissances d'ordre 4 des cosinus directeurs. Dans une première série d'expériences, le champ appliqué H_e est parallèle à [001]. Aux basses températures, 77°K par exemple, l'aimantation $J_{||}$, mesurée suivant le champ, croît d'abord linéairement avec celui-ci, jusqu'à une valeur de H_e de l'ordre de 100 Oe pour lequel $J_{||}$ est égal à 27 u.é.m./cm³, puis tend lentement vers la saturation; pour $H_e = 20\,000$ Oe, $J_{||}$ n'est que de l'ordre de 40 u.é.m./cm³, soit environ 0,4 fois la valeur de J_s déduite des mesures dans le plan de facile aimantation.

Pour raison de symétrie, chaque macle est constituée de deux phases égales de domaines élémentaires, dans lesquels des aimantations spontanées, sous l'effet du champ, font le même angle θ avec [001], Φ étant égal à zéro. On montre que dans ces conditions la variation de $H_e/J_{||}$ en fonction de $J_{||}^2$ est une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à $n + 2K_3/J_s^2$ et la pente à $4K_4/J_s^4$; du tracé de cette droite on déduit K_3 et K_4 à chaque température. La constante K_3 (courbe 1) est positive au voisinage de la température ordinaire; elle change de signe à 205°K; la constante K_4,

(courbe 2) est toujours positive et considérablement plus grande que K_3. Pour de telles conditions entre K_3 et K_4, on peut montrer qu'au-dessous de 205°K, la position d'équilibre stable de J_s fait l'angle $\theta_0 = \text{Arc.cos}\sqrt{-K_3/2K_4}$ avec [001]. Pour $H_e < nJ_s\cos\theta_0$, le champ intérieur est nul; la valeur de l'aimantation est uniquement définie par les déplacements de parois; elle est proportionnelle au champ avec une susceptibilité égale à $1/n$; elle représente le terme ferromagnétique le long de [001]. Pour $H_e > nJ_s\cos\theta_0$, la variation d'aimantation est due aux rotations de J_s à partir de θ_0; en raison de la très grande valeur de K_4, cette rotation est faible et conduit



à une variation de l'aimantation proportionnelle au champ. Nous avons constaté le bon accord entre la courbe expérimentale et celle calculée suivant ce mécanisme jusqu'à des champs de 17 000 Oe; il semble qu'il soit nécessaire de tenir compte des termes d'ordre 6 dans l'expression de W_K pour expliquer l'écart apparaissant entre ces deux courbes dans les champs plus élevés. La courbe 3 représente la variation calculée (θ_0, T); on remarque que J_s s'écarte au plus d'un angle de 20° de [100] aux basses températures. Dans une deuxième série d'expériences, le champ H_e est parallèle au plan (001); le vecteur aimantation résultante est dans ce plan; nous avons mesuré ses composantes $J_{\parallel}$ et $J_{\perp}$ parallèlement et perpendiculairement à H_e. En donnant à ce dernier différentes orientations dans le plan (001) nous avons déterminé six directions de facile aimantation, à 60° les unes des autres, à savoir deux directions pour chacune des trois macles. Les courbes $(J_{\parallel}, H_e)$ et $(J_{\perp}, H_e)$ tracées pour trois directions consécutives de facile aimantation ne se superposent pas; à partir de celles-ci, nous avons déterminé les proportions respectives de phases $\lambda = 0{,}17$, $\mu = 0{,}53$, $\nu = 0{,}30$ pour l'échantillon considéré. Supposons qu'on applique H_e suivant la direction de facile aimantation de la macle λ, elles est saturée pour un champ de 100 Oe alors que les macles μ et ν ne possèdent plus

qu'une phase de domaines élémentaires pour des champs de 700 Oe; il en résulte que les variations d'aimantation observées sont dues aux rotations de J_s dans les macles μ et ν. En tenant compte de ce mécanisme dans l'établissement des conditions d'équilibre et utilisant les résultats des mesures d'aimantation, nous avons pu déterminer les valeurs des constantes d'anisotropie dans le plan (001). Pour $T > 205^oK$, on a $\theta = \pi/2$; K_2 est voisine de zéro (courbe 4) alors que K_1 est approximativement constante (courbe 5). Pour $T < 205^oK$ et $H_e = 0$, J_s fait l'angle θ_0 avec [001]; lorsque H_e est appliqué suivant la direction de facile aimantation d'une macle, les angles θ et Φ, définissant les positions des aimantations spontanées des deux autres macles, varient simultanément. Cependant, en raison de la très grande différence entre les valeurs des diverses constantes d'anisotropie, θ varie peu (de l'ordre de 5° pour 20 000 Oe) en regard de Φ (50° pour 20 000 Oe); aussi avons-nous admis, dans la zone de champ étudiée, que l'angle θ restait constant et égal à θ_0 et nous avons fait sur nos mesures d'aimantation les corrections de susceptibilité correspondantes. Nous avons établi dans ces conditions les relations d'équilibre; θ_0 étant voisin de 90°, nous pouvons négliger $K_3 \cos^2 \theta_0$ devant K_1. Nous n'avons pu déterminer les valeurs de K_1 et K_2 au-dessous de 60°K; il semble en effet que la direction de facile aimantation puisse être modifiée au moyen d'un champ magnétique. Les déterminations de J_s ont été faites par extrapolation des droites en $1/H^2$; au-dessous de 205°K, dans un champ de 20 000 Oe, J_s fait encore un angle voisin de θ_0 avec le champ; il en résulte que nous déterminons la projection de J_s sur H_e; en corrigeant de l'angle, nous obtenons (J_s, T) (courbe 6) sur laquelle le maximum précédemment observé ([2]) vers 160°K a disparu. Ces propriétés particulières de Fe_7S_8 sont liées à la valeur extrêmement grande de K_3 dont l'origine est probablement à rapprocher de la présence des lacunes.

(*) Séance du 16 avril 1962.

([1]) E. F. Bertaut, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 557.
([2]) P. Weiss, *J. Phys. Rad.*, 4, 1905, p. 469 et 829.
([3]) R. Pauthenet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2261.
([4]) M. J. Besnus, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1634, et 254, 1962, p. 1587.
([5]) L. Néel, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 1953, p. 58.

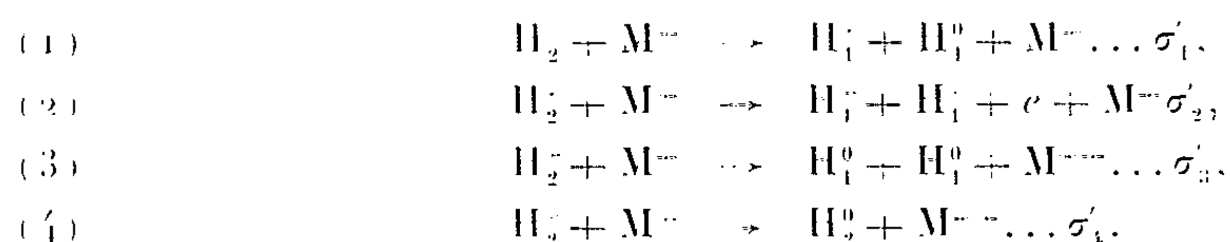
(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, place Doyen Gosse, Grenoble.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Réactions produites par le passage d'un faisceau d'ions hydrogène moléculaires à travers un milieu ionisé.* Note (*) de MM. **Joseph Guidini**, **André Jeudon**, **Claude Manus** et **Théodore Sinda**, présentée par M. Francis Perrin.

Une méthode permettant de mesurer les sections efficaces de dissociation et d'ionisation des ions H_2^+ passant à travers un milieu ionisé est présentée. Les premiers résultats montrent que les valeurs de ces sections efficaces sont plus élevées que celles des sections efficaces correspondant à des collisions sur les neutres.

L'étude de la capture de particules rapides H_1^+ dans une bouteille magnétique nécessite la connaissance des sections efficaces de dissociation des ions H_2^+ sur divers milieux neutres et ionisés. Des travaux récents [(1) à (4)] effectués dans divers laboratoires dont le nôtre ont permis d'étudier les réactions se produisant avec des gaz neutres. Les réactions se produisant entre particules chargées présentent également un grand intérêt pour le projet des machines à injection. Le but de cette Note est de décrire un appareil et une méthode expérimentale rendant cette dernière étude possible. Le résultat donné n'est que préliminaire mais déjà des comparaisons peuvent être faites avec nos résultats antérieurs.

1. *Les diverses réactions envisagées.* — Au cours du passage d'un faisceau d'ions hydrogène moléculaires H_2^+ dans un milieu ionisé, diverses réactions peuvent apparaître.



(1) $H_2^+ + M^+ \rightarrow H_1^+ + H_1^0 + M^+ \ldots \sigma'_1,$

(2) $H_2^+ + M^+ \rightarrow H_1^+ + H_1^+ + e + M^+ \sigma'_2,$

(3) $H_2^+ + M^+ \rightarrow H_1^0 + H_1^0 + M^{+++} \ldots \sigma'_3,$

(4) $H_2^+ + M^+ \rightarrow H_2^0 + M^{++} \ldots \sigma'_4.$

Chaque réaction est caractérisée par sa section efficace σ'_i.

2. *Méthode de mesures.* — Deux procédés sont utilisables pour constituer le milieu de particules M^+, on a donc le choix entre deux méthodes de mesures différentes :

a. On peut étudier le passage d'un faisceau d'ions H_2^+ à travers un plasma composé principalement de particules M^+ et d'électrons. Dans cette méthode, les réactions se produisent aussi bien avec les ions qu'avec les électrons et l'interprétation des résultats est délicate.

b. On peut étudier l'intéraction entre un faisceau d'ions H_2^+ et un faisceau d'ions M^+. Dans cette méthode, que nous avons adoptée, le phénomène est pur puisque les ions M^+ sont bien définis. En revanche, la charge d'espace limite à une faible valeur la densité de particules M^+ dans le faisceau cible, ce qui entraîne certaines difficultés.

La densité du faisceau cible peut être de l'ordre de $10^8\ \mathrm{cm}^{-3}$, tandis que la densité de particules neutres due au gaz résiduel est de l'ordre

de 10^{11} cm^{-3}, d'autre part, la longueur parcourue par les ions H_2^+ dans le gaz résiduel est 10 fois la longueur parcourue dans le milieu ionisé. En supposant que les sections efficaces soient du même ordre de grandeur, les réactions parasites apparaissant par collision sur les neutres seraient donc 10^4 fois plus nombreuses que les réactions à étudier.

Pour distinguer entre les deux types de réactions, le faisceau cible est modulé en intensité. Ainsi, les phénomènes inélastiques sont la somme d'une grandeur continue provenant des réactions sur particules neutres et d'une grandeur modulée provenant de réactions sur particules chargées. Cette dernière grandeur représente le phénomène à mesurer.

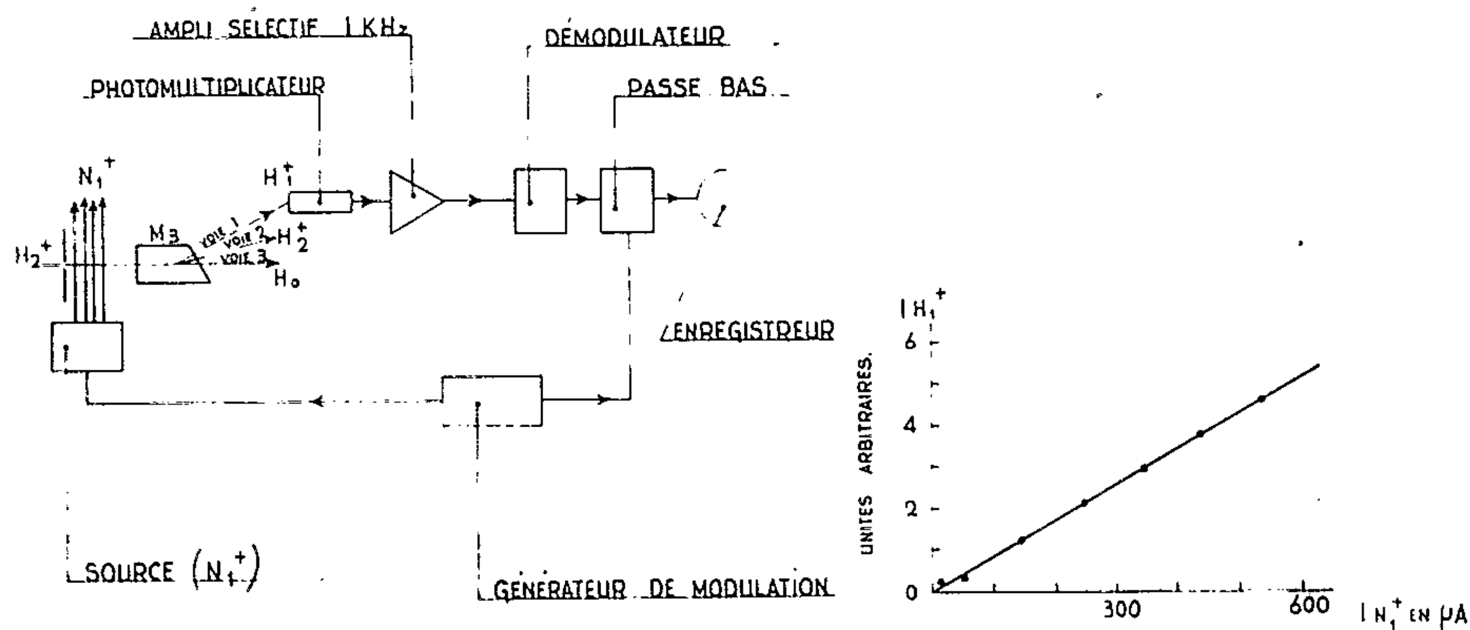


Fig. 1. Fig. 2.

Dans ces conditions on peut écrire des relations de la forme

$$I_{H_1^+} = I_{H_2^+}[\sigma_{H_1^+} l_0 n_0 + \sigma'_{H_1^+} l_+ n_+ g(t)] \tag{1}$$

$I_{H_2^+}$ et $I_{H_1^+}$, courant d'ions moléculaires, et courant de protons formé par réactions sur cibles neutre et chargée;

$\sigma_{H_1^+}$ et $\sigma'_{H_1^+}$, section efficace de production de protons sur cible neutre et chargée;

l_0 et l_+, épaisseur des cibles neutre et chargée;

n_0 et n_+, densités de particules neutres et chargées;

$g(t)$, fonction de modulation dans le temps appliquée sur le faisceau cible (modulation par tout ou rien).

3. *Rapport signal sur bruit.* — Le bruit B est surtout provoqué par l'effet grenaille du courant de protons dû à la dissociation des ions H_2^+ sur le gaz neutre résiduel :

$$B = (2e\Delta f I_{H_2^+}\sigma_{H_1^+} l_0 n_0)^{\frac{1}{2}}; \tag{2}$$

e, charge de l'électron; Δf, bande passante des circuits de mesures.

La sensibilité du dispositif est

$$\frac{S}{B} = \left(\frac{I_{H_2^+}}{2e\sigma_{H_1^+} l_0 n_0 \Delta f}\right)^{\frac{1}{2}} \sigma'_{H_1^+} l_+ n_+.$$

Si l'on admet comme ordre de grandeur : $\sigma_{H_1^+} \sim 2,5 \cdot 10^{-16}$ cm²/particule ([5]) pour des ions H_2^+ traversant un milieu constitué par des protons H_1^+, l'installation est caractérisée par

$$l_+ = 3 \text{ cm}, \quad l_0 = 30 \text{ cm}, \quad n_+ = 10^8 \text{ cm}^{-3}, \quad n_0 = 10^{11} \text{ cm}^{-3}.$$

En écrivant $\tau = 1/2\Delta f$ (τ, constante de temps du dispositif électronique), on trouve $S/B = 2 \cdot 10^{+5} [I_{H_1^+}\tau]^{1/2}$.

4. *Dispositif expérimental* (*fig.* 1). — Un faisceau d'ions H_2^+ traverse à angle droit un faisceau de particules M^+, les diamètres sont respectivement 1 mm et 3 cm. Les produits de réactions sont sélectionnés par le champ magnétique M_3 et dirigés suivant trois voies. La voie n° 2 est un simple galvanomètre mesurant le nombre de particules H_2^+ n'ayant pas réagi (10^{-7} A). Les voies n°s 1 et 2 qui sont identiques contiennent des démodulateurs permettant de séparer les réactions dues au gaz résiduel de celles dues au milieu ionisé, l'information due à ces données apparaissant sur l'enregistreur.

5. *Résultats.* — Les mesures ont été faites dans le cas d'ions H_2^+ d'énergie 250 keV passant à travers un milieu constitué par des particules d'azote N_1^+. Nous avons tracé la courbe (*fig.* 2) donnant la composante du courant $I_{H_1^+}$ due aux réactions sur le milieu chargé en fonction du courant $I_{N_1^+}$. On voit que cette courbe est une droite pour la gamme de densité utilisée; la pente de cette droite permet de déterminer :

$$\sigma'_{H_1^+} = \sigma'_1 + 2\sigma'_2.$$

Une courbe analogue permet de déterminer

$$\sigma'_{H_1^+} = \sigma'_1$$

Dans ces conditions on trouve

$$\sigma_{H_1^+} = 2,2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{ion}, \quad \sigma'_1 = 1,2 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{ion}, \quad \sigma'_2 = 5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{ion}.$$

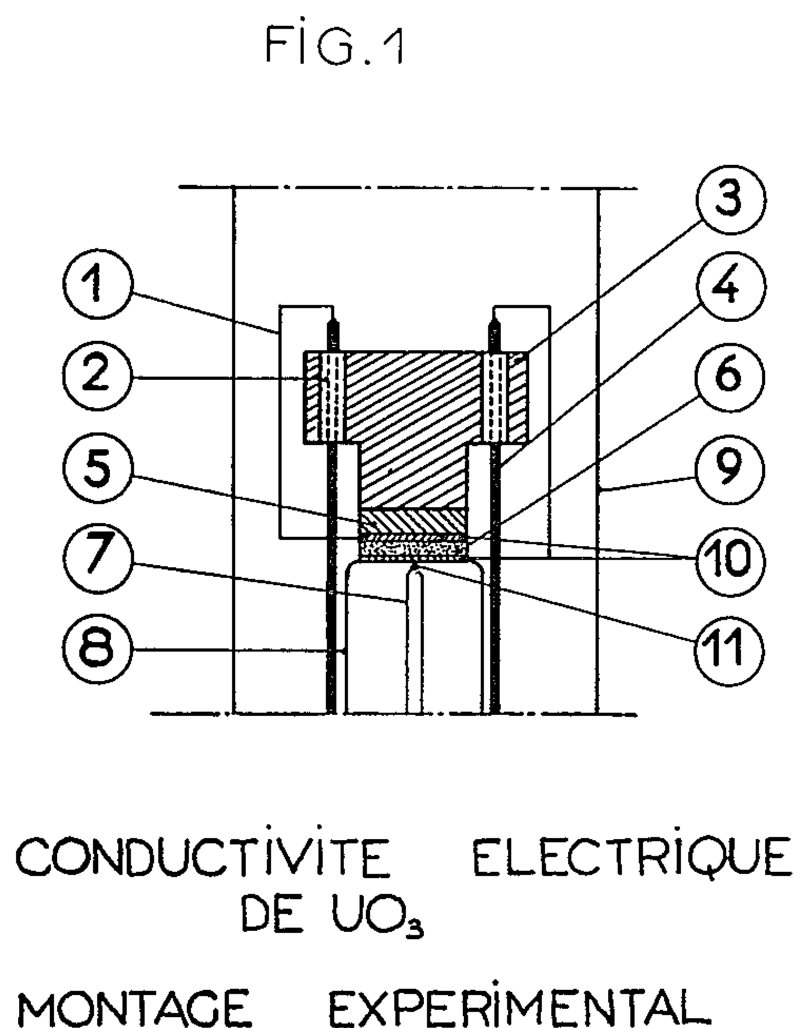
Dans le cas de mesures de section efficace de collision de H_2^+ sur l'azote neutre nous avions obtenu $\sigma_{H_1^+} = 2,6 \cdot 10^{-16}$ cm²/atome d'azote. Ces premiers résultats semblent montrer que les sections efficaces de production de protons sont presque d'un ordre de grandeur supérieur lorsque les phénomènes inélastiques ont lieu entre particules chargées.

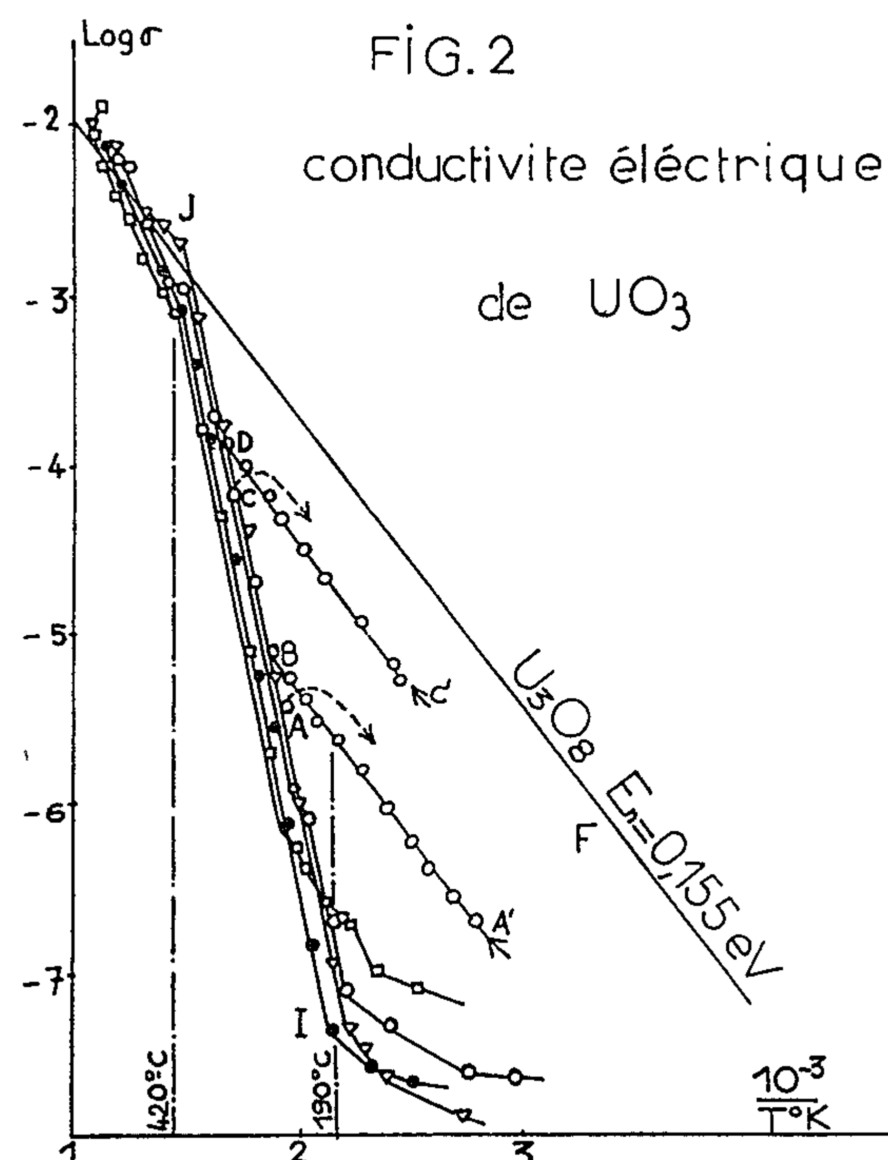
(*) Séance du 9 avril 1962.
([1]) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 829.
([2]) D. R. SWEETMAN, *Phys. Rev. Letters*, 39, 1959, p. 425.
([3]) N. V. FEDORENKO, *Zhur. Tekh.*, 24, 1954, p. 769.
([4]) C. F. BARNETT, *Geneva*, 32, 1958, p. 398.
([5]) GUERJOY, Communication personnelle.

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Évolution thermique de* UO_3 *sous vide. Conductivité électrique.* Note (*) de MM. **Michel Murat** et **Charles Eyraud**, transmise par M. Louis Néel.

Les oxydes d'uranium intermédiaires obtenus au cours de la décomposition de UO_3 sous vide entre 25 et 650°C manifestent des variations de conductivité électrique qui permettent de déterminer l'énergie de formation des lacunes d'oxygène.

De nombreux travaux font état des propriétés électriques de différents oxydes d'uranium [(1), (2)]. Les mesures portent le plus souvent sur des produits dont la composition est comprise entre UO_2 (3) et U_3O_8. En ce qui concerne UO_3, Le Blanc et Sachse (4) attribuent la conductivité manifestée entre 350 et 490°C à la formation de produits moins riches en oxygène que le solide de départ. Willardson et Moody (5) considèrent les composés entre UO_3 et U_3O_8 comme des semiconducteurs du type *n* (excès de métal).





1. Fil de platine reliant les disques de platine (10) à deux électrodes de tungstène (4).
2. Perles isolantes (3).
3. Bloc métallique faisant pression sur les disques (10) et l'échantillon (6).
4. Électrodes de tungstène reliées au pont de mesure.
5. Pastille de silice isolant le bloc (3) des disques (10).
6. Pastille de UO_3.
7. Thermocouple chromel-alumel.
8. Tube creux en silice supportant l'ensemble (6)-(10)-(3).
9. Enceinte de silice reliée à un groupe de pompage.
10. Disques de platine.
11. Soudure du thermocouple (7).

Nous avons pastillé, sous une pression de 2 t/cm², un trioxyde d'uranium pulvérulent de surface spécifique 28 m²/g, obtenu par décomposition à l'air à 300°C d'un uranate d'ammonium. L'échantillon se présente sous la forme d'un cylindre de diamètre 12 mm et d'épaisseur 1,22 mm. Il est métallisé au platine, serré entre deux disques de platine par un contrepoids, et placé dans une cellule à vide en silice (*fig.* 1). On réalise une montée linéaire de température de 200°/h entre 25 et 650°C sous vide de 10^{-4} à 10^{-5} mm Hg. La conductivité est mesurée en courant alternatif (50 périodes) sous une différence de potentiel de 1 V. Les faibles conductivités observées à température ordinaire par Guillery [6] croissent rapidement dès 190°C. Entre 190 et 450°C, la variation de σ en fonction de 1/T est linéaire (droites IJ de la figure 2 correspondant à quatre échantillons différents). D'après Jolibois et Bossuet [7] la décomposition de UO_3 sous vide en U_3O_8, est totale à 450°C. Il est possible que l'origine I de la droite de conductivité corresponde à un composé $UO_{2,90}$ mis en évidence à pression atmosphérique par Boulle et Domine-Berges [8]. Une suite continue de composés lacunaires correspondrait à la région linéaire de la droite I J de conductivité. Nguyen Hoang Nghi [9] et Michallet [10] ont montré que de tels écarts à la stœchiométrie s'observent dans les composés fluorés de l'uranium.

La conductivité de U_3O_8 formé s'exprime par la relation

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-\frac{E}{2} - U}{kT}\right),$$

E étant l'énergie de passage à la bande de conduction des électrons piégés au voisinage des lacunes, U l'énergie de diffusion des lacunes.

La pente de la droite F J donne $E_a = E/2 + U = 0,155$ eV. Pour déterminer U il serait nécessaire de mettre en œuvre des mesures de coefficients de diffusion de l'oxygène.

La conductivité observée au cours de la transformation $UO_{2,90} \rightarrow U_3O_8$ peut s'exprimer par la relation

$$\sigma = N \exp\left(\frac{-\frac{E'}{2} - U'}{kT}\right), \qquad \text{avec} \quad N = A \exp\left(\frac{-E_0}{kT}\right),$$

E_0 étant l'énergie de formation des lacunes.

La pente de la droite I J fournit la somme de trois termes d'énergie :

$$E_0 + \frac{E'}{2} + U' = 0,75 \text{ eV}.$$

On peut arrêter la transformation au point A (ou point C) par refroidissement rapide du solide. La droite A′ B représente la variation de conductivité du composé intermédiaire A, pour des valeurs croissantes de la température. On en déduit la valeur de $(E'/2) + U'$. On constate qu'à n'importe quelle étape de la transformation les pentes des droites A′ B,

C′ D, ..., sont égales à celle de la droite F J correspondant à U_3O_8. Tous les solides dont les compositions sont comprises entre I et J peuvent donc être considérés comme une seule et même phase présentant des lacunes d'un seul type en plus ou moins grande quantité. L'énergie de formation de ces lacunes serait de 0,60 eV.

Des déterminations de structure aux rayons X et de diffusion d'oxygène marqué doivent permettre de compléter les renseignements fournis par les mesures de conductivité électrique.

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) W. MEYER, *Z. Electrochem.*, 50, 1944, p. 274.

(2) J. J. KATZ et E. RABINOWITCH, *The chemistry of uranium*, National nuclear energie series, Div. VIII.

(3) S. ARONSON, J. E. RULLI et B. E. SCHANER, *J. Chem. Phys. U. S. A.*, 35, (4), 1961, p. 1382-1388.

(4) LE BLANC et H. SACHSE, *Ber. sachs. Ges. (Akad) Wiss.*, 82, 1931, p. 155.

(5) R. K. WILLARDSON et J. W. MOODY, *J. Inorg. Nucl. Chem. G. B.*, 6, n° 1, 1958, p. 19-33.

(6) GUILLERY, *Ann. Phys.*, 14, 1932, p. 218.

(7) JOLIBOIS et BOSSUET, *Comptes rendus*, 174, 1922, p. 386.

(8) BOULLE et DOMINE-BERGES, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1365.

(9) NGUYEN-HOANG-NGHI, *Thèse*, Lyon, 1961.

(10) M. MICHALLET, *Thèse*, Lyon, 1961.

(Laboratoire de Génie chimique de la Faculté des Sciences de Lyon.)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Étude de la diffusion de la lumière par un cylindre de chlorure de sodium monocristallin.* Note (*) de Mlle **Michèle Girard**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons taillé dans un cristal synthétique de chlorure de sodium de qualité courante, un cylindre de 4 cm de haut et 2,5 cm de diamètre. L'axe du cylindre était parallèle à l'un des axes quaternaires du cristal, et le plan de diffusion était perpendiculaire à cet axe.

Dans ce qui suit, nous désignons par θ l'angle fait par le prolongement du rayon incident avec le rayon diffusé et par α l'angle que fait, dans le plan de diffusion, l'un des axes quaternaires avec le faisceau incident. Les autres notations ont été précisées antérieurement [1].

1. *Étude de la diffusion en fonction de α pour $\theta = \pi/2$.* — *a.* Nous avons travaillé en lumière naturelle pour les longueurs d'onde $\lambda = 4\,358$, $5\,460$ et $5\,780$ Å.

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau I.

Tableau I.

Étude de l'intensité de la lumière diffusée en fonction de α pour un angle de diffusion égal à $\pi/2$.

Rapport de Rayleigh Re.	α.	0.	$\frac{\pi}{8}$.	$\frac{\pi}{4}$.
10^6 Re expérimental	$\lambda = 4\,358$ Å	$10,2 \pm 0,5$	$10,3 \pm 0,5$	$10,1 \pm 0,5$
	$\lambda = 5\,460$	$4,0 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,2$
	$\lambda = 5\,790$	$3,3 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,2$
λ^4 Re (unité arbitraire	$\lambda = 4\,358$ Å	37 ± 2	37 ± 2	37 ± 2
	$\lambda = 5\,460$	36 ± 2	36 ± 2	36 ± 2
	$\lambda = 5\,790$	32 ± 2	32 ± 2	32 ± 2
10^6 Re dû à l'agitation thermique...	$\lambda = 4\,358$ Å	0,146	0,142	0,134

Il résulte de ces mesures que l'intensité de la lumière diffusée s'écarte peu de la loi en $1/\lambda^4$.

Cette intensité diffusée est 100 fois plus importante que celle qui correspond à la diffusion par les ondes d'agitation thermique. Elle est due à des centres diffusants constitués par des imperfections ou des inclusions. Les centres sont répartis au hasard puisque l'intensité de la lumière diffusée est indépendante de α.

L'observation ultra microscopique du cristal [2] montre l'existence de joints de grains au voisinage desquels ne se trouvent pas de précipités d'impuretés.

Chaque grain diffuse une intensité de lumière considérable et l'on ne peut séparer les uns des autres les centres diffusants.

b. En opérant avec le rayonnement total émis par la source lumineuse

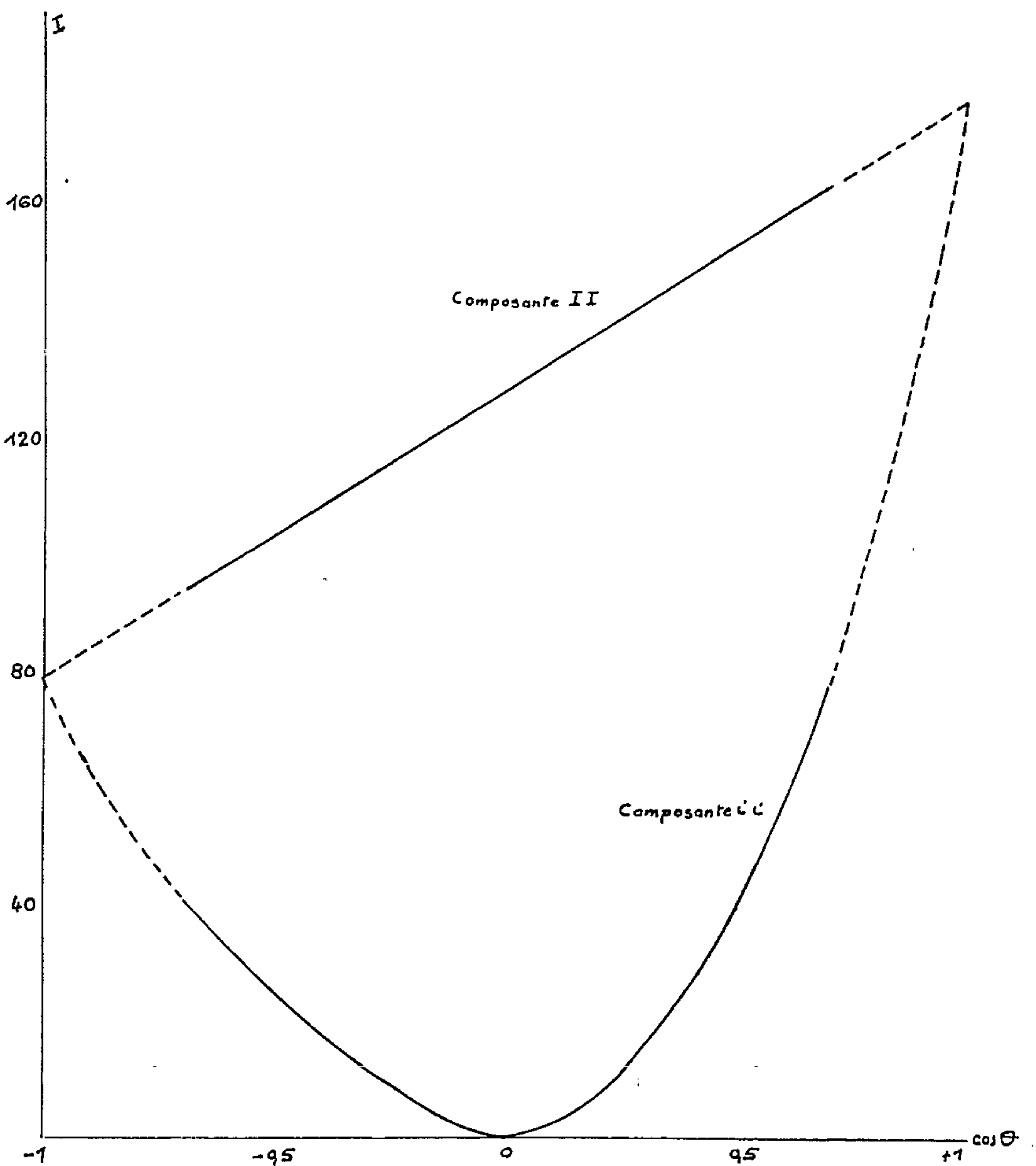
(lampe Osram HBO 500) l'intensité de la lumière incidente est suffisante pour qu'on puisse travailler en lumière polarisée.

La mesure du facteur de dépolarisation $\rho_v = \Phi_{ii}/\Phi_{II}$ en fonction de α est indiquée dans le tableau II.

TABLEAU II.

Mesure du facteur de dépolarisation ρ_v pour différentes orientations du cristal.

α	0.	$\frac{\pi}{8}$.	$\frac{\pi}{4}$.	$\frac{3\pi}{8}$.	$\frac{\pi}{2}$.
ρ_v	0,013	0,014	0,018	0,015	0,012



La très faible valeur de ρ_v peut être attribuée aux centres diffusants ou à des tensions internes résiduelles. Nous la négligerons par la suite.

2. *Etude de la diffusion en fonction de l'angle* θ. — Les diagrammes de diffusion dépendent peu de l'angle θ. Nous indiquons sur la figure les résultats obtenus pour $\alpha = 0$.

Nous avons porté en abscisse les valeurs de cos θ et en ordonnée les valeurs relatives des composantes II et *ii*.

On obtient ainsi deux courbes qui, par extrapolation (partie pointillée) se coupent en deux points d'abscisse 0 et 1.

Le diagramme obtenu est analogue à celui que fournissent des particules sphériques isotropes dont l'indice diffère peu de celui du chlorure de sodium et dont le rayon R satisfait à l'inégalité $2\pi R/\lambda \leqq 1$ (3).

Le facteur de dissymétrie $II_\theta/II_{\pi-\theta}$ est égal à $1{,}6 \pm 0{,}1$ pour $\theta = 45°$. Ce facteur dépend peu de l'indice des centres : la valeur obtenue montre qu'on a $2\pi R/\lambda \sim 1$ (3).

Nous pouvons admettre, en première approximation, que la lumière incidente possède une longueur d'onde moyenne de 5 000 Å. L'ordre de grandeur des rayons des centres diffusants est donc de 800 Å.

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) J. CHAPELLE et L. TAUREL, *J. Chim. Phys.*, 52, n° 4, 1955, p. 307.

(2) L. TAUREL, J. *Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 919.

(3) A. KASTLER, *La diffusion de la lumière par les milieux troubles*, Hermann, Paris, 1952.

(Laboratoire de Physique cristalline, Orsay, Seine-et-Oise.)

PHOTOCHIMIE. — *Photoréduction de la thionine et du bleu de méthylène par les acides nitrilotriacétique et éthylène diamine tétracétique.* Note (*) de MM. **Jacques Joussot-Dubien** et **Jean Faure**, présentée par M. Paul Pascal.

Le bleu de méthylène en solution aqueuse est photoréduit par de nombreux composés aminés [(1), (2), (3)]. La vitesse de la réaction est d'autant plus grande que l'amine est plus substituée. Parmi les amines tertiaires, les acides aminopolycarboxyliques du type complexons, tel que l'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA), couramment utilisés en analyse complexométrique, conduisent aux réactions les plus rapides. En présence d'EDTA la vitesse de photoréduction est nulle en milieu acide, devient appréciable en milieu neutre, puis croît avec la concentration en ion OH^- et tend vers une valeur limite vers pH 11 (courbe 1). Au-delà de pH 11 le bleu de méthylène se transforme en une autre espèce chimique.

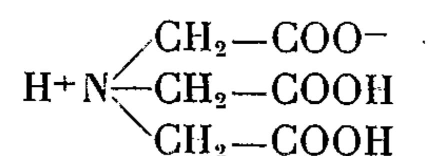
Nous avons trouvé que la thionine est également photoréduite par les amines, mais la variation de la vitesse de photoréduction en fonction du pH est sensiblement différente de celle observée dans le cas du bleu de méthylène (4). La vitesse de décoloration des solutions passe par une valeur maximale dans une zone de pH comprise entre 6 et 9 suivant la nature du complexon (courbes 3 et 4).

Au cours de la réaction photochimique le colorant est réduit en sa forme leuco et l'amine tertiaire est oxydée, très probablement, en amine oxyde ou amine oxyde hydratée.

Obsom et Margerum (5) ont montré que les acides aminopolycarboxyliques en solution aqueuse avaient une structure du type bétaïne. L'atome d'hydrogène ionisable fixé sur l'atome d'azote n'est libéré, en milieu de pH croissant, qu'après les atomes d'hydrogène des groupements carboxylés. Les complexons ne peuvent donc être oxydés par les colorants qu'en milieu basique lorsqu'au moins un atome d'azote présente un doublet d'électrons libre. Par ailleurs, on sait que le pouvoir oxydant des colorants diminue avec le pH.

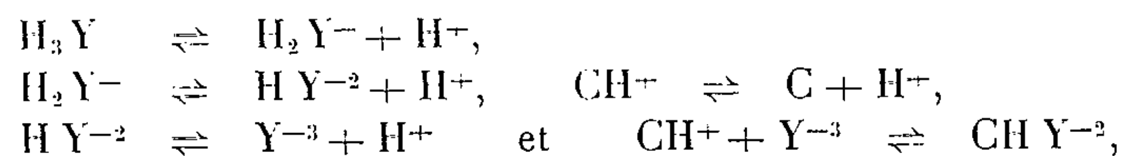
On peut expliquer qualitativement l'allure des courbes représentant la vitesse de photoréduction de la thionine en fonction du pH si l'on admet que l'espèce chimique photosensible dans la solution est une association moléculaire entre une molécule de colorant, sous sa forme acide la plus facilement réductible, une molécule de complexon sous sa forme basique la plus facilement oxydable et éventuellement des molécules de solvant.

Prenons le cas du système thionine-acide nitrilotriacétique (NTA) et désignons par H_3Y la molécule



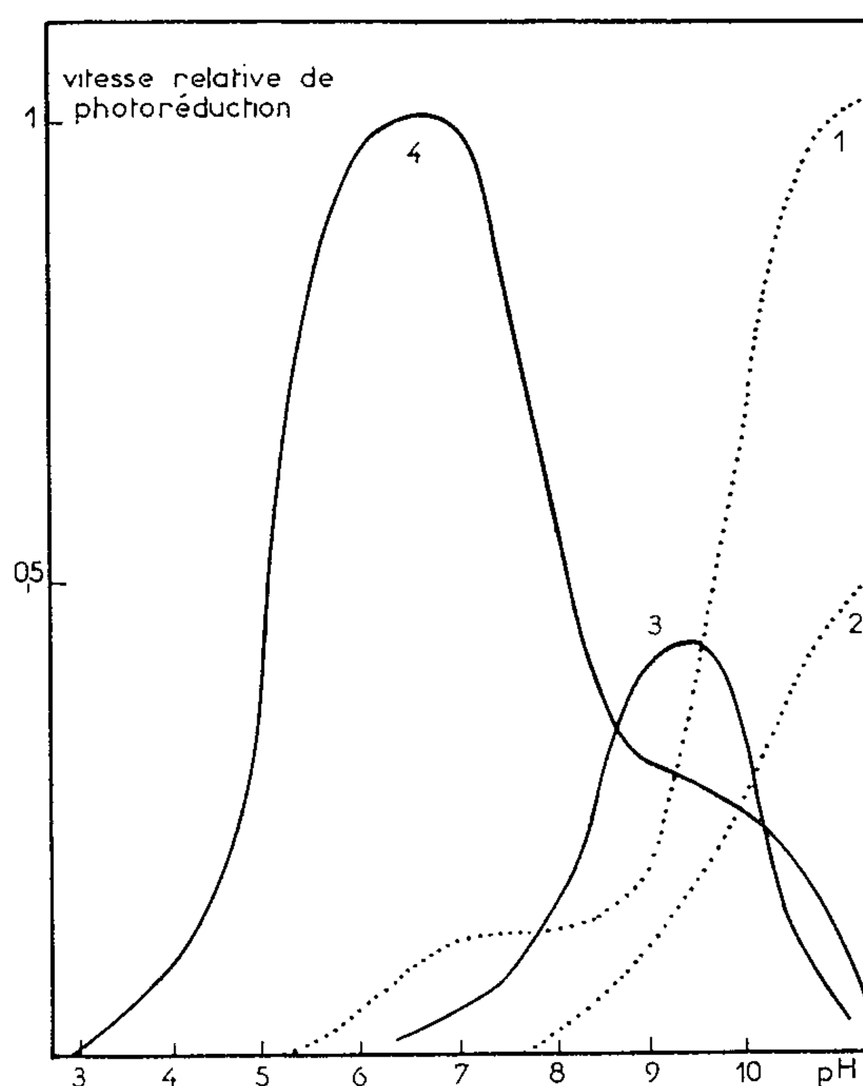
et par CH^+ la molécule de colorant sous sa forme acide.

Dans la solution ont lieu les équilibres



$$H_3Y \rightleftharpoons H_2Y^- + H^+,$$
$$H_2Y^- \rightleftharpoons HY^{-2} + H^+, \qquad CH^+ \rightleftharpoons C + H^+,$$
$$HY^{-2} \rightleftharpoons Y^{-3} + H^+ \quad \text{et} \quad CH^+ + Y^{-3} \rightleftharpoons CHY^{-2},$$

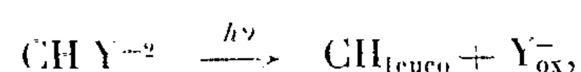
en supposant que la formation du complexe photosensible CHY^{-2} est également une réaction d'équilibre.



Vitesse relative de photoréduction : a. du bleu de méthylène par l'EDTA (courbe 1) et par le NTA (courbe 2); *b.* de la thionine par l'EDTA (courbe 4) et par le NTA (courbe 3), en fonction du pH de la solution.

Connaissant les pK du NTA et de la thionine on peut calculer la variation relative de la concentration en CHY^{-2} en fonction du pH. La courbe $[CHY^{-2}] = f(\text{pH})$ est analogue à celle représentant la vitesse de photoréduction de la thionine par le NTA.

La réaction photochimique doit donc s'écrire :



$$CHY^{-2} \xrightarrow{h\nu} CH_{\text{leuco}} + Y^-_{\text{ox}},$$

en désignant par CH_{leuco} la molécule de colorant à l'état leuco et par Y_{ox} la forme oxydée du complexon.

On obtient une relation analogue dans le cas du système thionine-EDTA.

Nous pensons que les mécanismes de la photoréduction de la thionine et du bleu de méthylène par les complexons, en solution aqueuse, sont identiques.

Le bleu de méthylène étant plus basique que la thionine, la concentration en complexe photosensible doit passer par une valeur maximale en milieu très basique, vraisemblablement dans la zone de pH où le colorant n'est plus stable. Ne connaissant par le pK du bleu de méthylène on ne peut pas calculer le pH pour lequel la concentration en complexe photosensible est maximale.

Cependant, d'après les résultats des mesures de cinétique photochimique on peut conclure qu'il doit être voisin de 11 dans le cas du système bleu de méthylène EDTA (courbe 1) et plus grand que 11 dans le cas du système bleu de méthylène NTA (courbe 2).

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) J. R. Merkel et W. J. Nickerson, *Biochim. Biophys. Acta*, 14, 1954, p. 303.
(2) G. Oster et N. Wotherspoon, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 4836.
(3) Obata et Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 30, 1957, p. 136, 142.
(4) J. Joussot-Dubien et G. Oster, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 343.
(5) J. C. Obson et D. W. Margerum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5602.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

POLAROGRAPHIE. — *Oscillopolarographie et influences structurales dans la série du ferrocène.* Note (*) de MM. **Jaro Komenda** et **Jean Tirouflet**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'équilibre FcX — $e \rightleftharpoons$ FcX^{+} est étudié par polarographie oscillographique à courant imposé pour différents substituants X (FcH, ferrocène). La méthode montre que la réaction est réversible quel que soit X. Les incréments de « pointes » vérifient en général la corrélation de Hammett avec $\sigma = \sigma_p$.

L'utilisation de couples oxydoréducteurs du type FcX — $e \rightleftharpoons$ FcX^{+}, convenablement espacés dans l'échelle des potentiels par un choix approprié de X, apparaîtrait particulièrement précieuse pour l'établissement de repères électrochimiques dans différents solvants ([1]). Divers auteurs ont décrit récemment le comportement polarographique [([2]), ([3])] ou chronopotentiométrique [([4]), ([5])] des ferrocènes substitués. Ils ont cherché à établir une corrélation entre les incréments $\Delta E_{1/2}$ (X) ([3]) et $\Delta E_{1/4}$ X [([4]), ([5])] de la vague anodique et les constantes $\sigma^{\star}$, σ_p ou σ_m. Mais la gamme des substituants étudiés n'est pas suffisamment large pour tirer des conclusions valables et la réversibilité n'a pu être établie dans tous les cas ([3]). Nous avons abordé ce problème en utilisant le tracé oscillopolarographique des courbes $dE/dt = f(E)$ selon Heyrovsky-Forejt ([6]).

Les oscillopolarogrammes sont relevés sur des solutions hydroalcooliques (éthanol 50 %, $HClO_4$ 1 M) contenant 5.10^{-3} M du composé FcX. L'électrode auxiliaire est constituée par une nappe de mercure.

Pour X suffisamment électropositif la « pointe » apparaît sur l'électrode à *jet de mercure* et l'appareil utilisé (Polaroscope Křižík P 576) permet de définir le potentiel par le paramètre Q ([6]). Pour les substituants X à effet — I — M suffisant la « pointe » n'est observable que sur l'*électrode de platine tournante*. Le principe du raccordement des échelles est indiqué sur la figure 1.

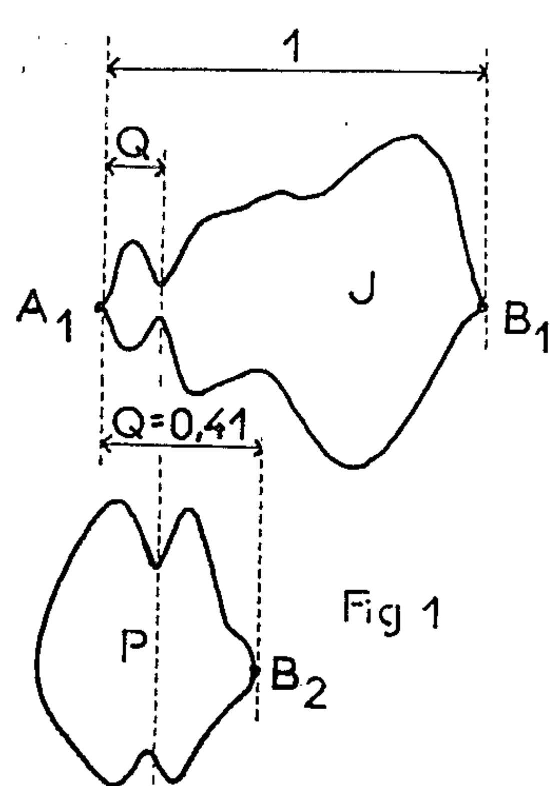
La réversibilité a été vérifiée dans tous les cas étudiés en repérant les positions relatives de la « pointe » anodique et de la « pointe » cathodique.

Le graphique 2 montre qu'il existe une excellente corrélation linéaire entre les ΔQ (X) et les σ_p (X). Cette corrélation n'apparaît que si l'on utilise σ_m ou $\sigma^{\star}$. Nous avons vérifié qu'elle était additive pour trois dérivés disubstitués hétéroannulaires.

Toutefois les données relatives à —CH=NOH, —C(CH_3)=NOH et NH_2 s'écartent sensiblement de la droite. Ces exceptions sont vraisemblablement attribuables au mode de détermination du paramètre σ correspondant. Les incréments σ relatifs aux fonctions oximes ont été, en effet, déterminés par la réduction polarographique des nitrothiophènes substitués ([7]) et nous avons vérifié qu'ils concordaient avec ceux obtenus dans la série des nitrobenzènes substitués.

Ce mode de détermination intéresse une transformation $NO_2 \rightarrow NHOH$ et l'on sait que, dans ce cas, le σ est exalté par accroissement de l'effet mésomère dû à une conjugaison supplémentaire entre le centre réactionnel et le substituant ([8]). Dans la série qui nous intéresse une telle exaltation ne peut se produire puisque le centre réactionnel intéressé est l'atome de fer.

Il apparaît donc accessoirement que la série considérée présente quelques avantages pour la détermination des σ_p.



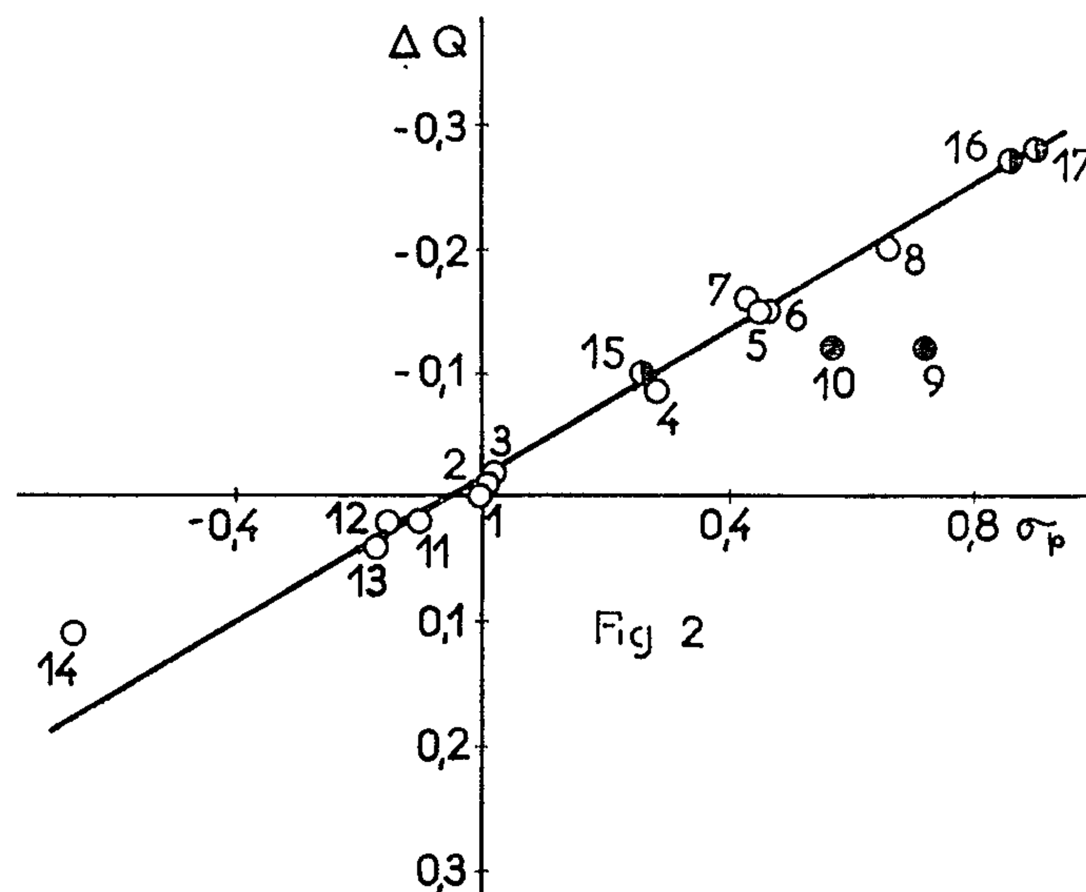


Fig. 1. — Oscillopolarogramme du ferrocène sur électrode à jet (J) et sur électrode de platine (P).

A_1 : $Hg - e \rightarrow Hg^+$; B_1 et B_2 : $H^+ + e \rightarrow H$.

Fig. 2.

$\Delta Q = Q_{FcX} - Q_{FcH}.X$: 1, H; 2, $NHCOCH_3$; 3, C_6H_5; 4, I; 5, CO_2H; 6, COC_6H_5; 7, $COCH_3$; 8, CN; 9, $C(CH_3) = NOH$; 10, $CH = NOH$; 11, $(CH_2)_3CO_2H$; 12, C_2H_5; 13, CH_3; 14, NH_2; 15, $CH_3 - 1$ $COCH_3 - 1'$; 16, $COCH_3 - 1$ $COCH_3 - 1'$; 17, $CO_2H - 1$, $CO_2H - 1'$.

La numérotation des dérivés disubstitués est conforme aux conventions habituelles :

1, 2 pour une substitution homoannulaire.

1, 1′ pour une substitution hétéroannulaire.

Elle permet tout d'abord une séparation des différents effets intervenant dans la valeur de σ. La méthode utilisée donne, par exemple, $\sigma_{CHO} = 0,48$).

La corrélation observée autorise, d'autre part, l'extrapolation de la série ferrocénique à la série benzénique et élargit considérablement les méthodes de détermination des σ_p.

Au cours de ce travail nous avons étudié en détail la série FcCOX′ dont les différents termes sont facilement accessibles [X′ = OH, CH_3, CH_2COCH_3, C_6H_5, $CH_2C_6H_5$, $C_4H_3S - 2$ (thiényl), $C_4H_3O - 2$ (furyl)].

Le motif X′ n'apporte pas de modification appréciable sur l'effet polaire du carbonyle. Toutefois, pour X′ = $C_4H_4N - 2$ (pyrryl) l'effet

du carbonyle est nettement atténué [ΔQ (COC_4H_4N — 2) = — 0,11 contre ΔQ (COC_6H_5) = — 0,15].

Cette atténuation tire son origine de la forte électropositivité du noyau pyrrol vraisemblablement exaltée par liaison hydrogène entre le carbonyle et l'azote.

Les valeurs de Q données dans ce travail permettent de prévoir facilement les potentiels redox des différents couples intéressés.

(*) Séance du 16 avril 1962.

[1] H. M. KOEPP, H. WENDT et H. STREHLOW, *Z. Elektrochem.*, 1960, p. 483.

[2] J. TIROUFLET et J. BOICHARD, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1861.

[3] J. BOICHARD, *Thèse, Faculté des Sciences*, Dijon, 1962.

[4] T. KUWANA, D. E. BUBLITZ et G. HOH, *J. Amer. Chem. soc.*, 82, 1960, p. 5811.

[5] G. L. K. HOH, W. E. MC EVEN et J. KLEINBERG, *J. Amer. Chem. soc.*, 83, 1961, p. 3949.

[6] J. HEYROVSKY et R. KALVODA, *Oscillographische Polarographie mit Wechselstrom*, Akademie-Verlag, Berlin, 1960.

[7] J. P. CHANE, *Thèse, Faculté des Sciences*, Dijon, 1962.

[8] H. H. JAFFE, *Chem. Rev.*, 53, 1953, p. 191.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Dijon* et *Faculté des Sciences de Brno, Tchécoslovaquie.*)

CHIMIE ÉLECTRONIQUE. — Mg^{2+} *et* Ca^{2+} *activateurs dans le cycle des réactions chimiques de la contraction musculaire.* Note (*) de Mme **Andrée Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'analyse chimique des fibres musculaires montre qu'elles contiennent comme principaux acides aminés : la lysine, l'arginine, l'alanine et un certain nombre d'autres possédant une terminaison alanine.

D'autre part, le phosphate organique utilisé *in vivo* est le phosphagène (créatine-P). Le « combustible » est constitué par du glucose et des phosphates probablement un phosphoglycéride dérivant de la réaction entre sucres et phosphates. De plus, l'acétylcholine intervient comme excitant provenant du système nerveux. Enfin, dans le processus fondamental Mg^{2+} et Ca^{2+} sont indispensables. Il m'a donc semblé intéressant d'étudier les réactions chimiques possibles entre ces molécules dans des complexes de coordination où interviennent, soit Mg^{2+}, soit Ca^{2+}.

1. Utilisation du phosphagène. — Une étude précédente a montré que, dans un complexe magnésien, la rupture de la liaison phosphate du phosphagène a sensiblement la même énergie que pour l'adénosinetriphosphate (ATP). Il semble donc que ce soit pour la nature chimique de la créatine que le phosphagène est utilisé spécifiquement dans la contraction musculaire. Donc si l'ATP est l'intermédiaire de la transphosphorylation la réaction spécifique doit se produire entre des protéines. D'ailleurs dans la contraction deux tiers des substances transformées sont des sucres et des phosphates, mais un tiers est représenté par des matières albuminoïdes.

On peut écrire entre la créatine, l'arginine et l'alanine la relation suivante : Créatine + Alanine $\overset{M^{2+}}{\rightleftharpoons}$ Arginine + Acétil.

Il est donc important de savoir si, par l'intermédiaire de la phosphorylation, les cations métalliques indispensables peuvent réaliser une telle réaction chimique.

Le calcul de la répartition des charges permet de prévoir entre quels atomes voisins, devenus fortement positifs, peut se produire une rupture de liaison.

1° *Créatine*-P-M^{2+}-*alanine.*

Alanine	M^{2+}.	O.	CO.	CH.	NH_2.	CH_2.
Mg^{2+}	−0,29	−0,81	+0,13	−0,77	+0,16	+0,59
Ca^{2+}	−0,08	−0,93	+0,09	−0,80	+0,20	+0,53

Créatine	CO_2.	CH_2.	NH_2.	CH_2.	NH_2.	C.	NH_2.
Mg^{2+}	−0,72	+0,77	+0,21	−0,20	+0,40	+0,08	+0,45
Ca^{2+}	−0,76	+0,79	+0,22	−0,20	+0,41	+0,08	+0,45

a. Une rupture peut se produire entre CH_2 (+ 0,77 ou + 0,79) et N (+ 0,21, + 0,22) dissociant le groupement acétyl de la créatine.

b. Une liaison peut se produire entre le CH_2 (+ 0,59, + 0,53) de l'alanine et —CH_2 (— 0,20) de la créatine donnant 1 mol d'arginine.

La répartition des charges est sensiblement la même dans le complexe magnésien et dans le complexe calcique.

Il faut aussi savoir si la réaction est réversible, c'est-à-dire si les mêmes cations activent la réaction inverse.

2° *Arginine*-P—M^{2+}-*acétyl* :

		Arginine.					
	M^{2+}.	O.	CO.	CH.	NH_2.	CH_2.	CH_2.
Mg^{2+}......	—0,42	—0,85	+0,22	—0,69	+0,32	+0,29	+0,65
Ca^{2+}.......	—0,05	—0,94	+0,10	—0,69	+0,48	+0,31	+0,62

	Arginine.				Acétyl.	
	NH_2.	NH_2.	CH_2.	NH_2.	CO.	CH_2.
Mg^{2+}......	—0,86	+0,54	+0,35	+0,47	—0,82	+0,80
Ca^{2+}.......	—0,82	+0,41	+0,08	—0,48	—0,80	+0,82

a. Rupture entre CH_2 (+ 0,29 ou + 0,31) et CH_2 (+ 0,65, + 0,62) dissociant une molécule d'alanine de la molécule d'arginine.

b. Pour le complexe calcique, il peut y avoir formation de 1 mol de créatine par liaison entre —CH_2 (+ 0,82) et NH (— 0,82).

c. Dans le complexe magnésien il peut se produire une désamination.

2. Cycle lysine-acide phosphoglycérique. — Le glycogène étant consommé au cours de la contraction on peut suggérer une réaction où entre un ester phosphorique en dérivant l'acide phosphoglycérique on a lysine + acide phosphoglycérique $\overset{M^{2+}}{\rightleftharpoons}$ alanine + choline + phosphate de carbonyl. L'étude théorique consiste à voir si Mg^{2+} et Ca^{2+} sont activateurs.

1° *Lysine*-M^{2+}-*acide phosphoglycérique*.

		Lysine.				
	M^{2+}.	O.	CO..........	CH_2.	CH_2.	CH_2.
Mg^{2+}.....	—0,21	—0,71	+0,73	0,0	+0,88	+0,86
Ca^{2+}......	—0,05	—0,68	+0,74	—0,10	+0,87	+0,85

	Lysine.		Phosphoglycéride.				
	CH_2.	NH_2.	CH_2.	CHOH.	CO.	O.	P.
Mg^{2+}.....	+0,88	—0,65	—0,77	+0,94	+0,84	—0,82	+0,83
Ca^{2+}......	+0,87	—0,65	—0,87	+0,94	+0,83	—0,91	+0,83

a. Pour le complexe magnésien il y a rupture possible entre CH_2 neutre et CH_2 (+ 0,88) dissociant 1 mol d'alanine. Ce qui n'est pas possible pour le complexe calcique où l'on a CH_2 (— 0,10) et CH_2 (+ 0,87) voisins.

b. Dissociation entre les CH_2 (+ 0,88), CH_2 (+ 0,86), CH_2 (+ 0,88) qui peuvent donner avec NH_2 (— 0,65) → N $(CH_3)_3$ et formation de choline avec CH_2 (— 0,77) et CHOH (+ 0,94).

c. Rupture probable entre CHOH (+ 0,94) et CO (+ 0,84).

Il semble donc que seul Mg^{2+} peut être activateur de cette réaction.

2° *Alanine*-M^{2+}-*choline-phosphate de carbonyl.*

		Alanine.			Choline.		
	M^{2+}.	O.	CO........	CH_2.	CH_3.	CH_3	CH_3.
Mg^{2+}.....	−0,20	−0,74	+0,83	+0,97	−0,10	+0,72	−0,86
Ca^{2+}......	−0,03	−0,69	+0,74	+0,90	−0,28	+0,73	−0,85

	Choline.		Phosphate de carbonyl.			
	N.	CH_2.	CHOH.	CO.	O.	P.
Mg^{2+}.....	+0,28	+0,24	−0,13	+0,98	−0,01	+0,98
Ca^{2+}......	+0,38	+0,19	−0,14	+0,98	−0,10	+0,83

a. Liaison possible entre CH_2 (+ 0,97, + 0,90) et CH_3 (— 0,1, — 0,28) et une rupture entre N (+ 0,28, + 0,38) et CH_2 (+ 0,24, + 0,19). Il peut se former ainsi 1 mol de lysine.

b. Rupture entre CO (neutre, + 0,10) libérant ainsi 1 mol d'acide lactique CH_3 — CHOH — COOH.

Dans cette réaction Ca^{2+} est un meilleur activateur que Mg^{2+}.

Potentiel d'activation. — Il représente la différence entre l'énergie de délocalisation électronique du complexe cation métallique-produits de la réaction et celle du complexe activé cation métallique-substrats.

Dans le cycle I (phosphagène) ce potentiel est de 4,8 kc pour le complexe calcique et de 4 kc pour le magnésien. Dans le cycle II (ac. phosphoglycérique) ce potentiel est de 123,15 kc pour le complexe magnésien et de 117,28 kc pour le calcique. Dans chaque cycle il y a une énergie de corrélation entre le complexe magnésien et le calcique.

Discussion. — Dans les deux cycles la première réaction a pour activateur Mg^{2+} et la seconde Ca^{2+}. On peut donc schématiser les deux types de contraction musculaire par deux cycles dynamiques :

Cycle I (phosphagène) de faible énergie de corrélation Mg^{2+}/Ca^{2+} : 0,8 kc.

Cycle II (acide phosphoglycérique) dont l'énergie de corrélation libère 5,87 kc. Dans les deux cycles il y a un reste alanine intermédiaire pouvant servir de liaison sérine ou cystéine entre actine et myosine selon la représentation de Weber.

(*) Séance du 16 avril 1962.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réduction des nitriles en aldéhydes correspondants, par l'hydrogène naissant.* Note (*) de Mme **Andrée Gaiffe** et M. **Robert Pallaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'hydrogène naissant produit par l'attaque de différents métaux et alliages, permet de transformer des nitriles en aldéhydes correspondants; le pH du milieu réactionnel est choisi de manière à hydrolyser l'aldimine formée transitoirement.

Dans des Notes précédentes [1], nous avons étudié l'hydrogénation des nitriles en présence de phénylhydrazine, le catalyseur utilisé étant du nickel de Raney. Dans ce procédé, la phénylhydrazine sert d'accepteur de l'aldimine formée transitoirement en donnant naissance à la phénylhydrazone de l'aldéhyde correspondant. Cette dernière, hydrolysée, libère l'aldéhyde.

Dans le présent travail, nous avons réalisé la réduction des nitriles par l'hydrogène naissant en milieu acide ou basique, en contrôlant le pH de manière à réaliser les conditions les plus favorables à l'hydrolyse de l'aldimine — pH compris entre 2 et 5 [[2], [3]] ou en milieu fortement basique [4].

L'hydrogène a été fourni en milieu acide par le zinc, le chrome, le fer, en milieu basique, par l'aluminium, les alliages de Raney, de Wood, de Dewarda, de Arnd [5].

Partie expérimentale. — A un mélange de 20 g de nitrile, 100 g d'eau et 50 g de zinc divisé, on ajoute en agitant vigoureusement la quantité suffisante d'acide sulfurique concentré pour transformer tout le zinc en sulfate et maintenir le pH à 2. L'aldéhyde formé est ensuite extrait par de l'éther. On chasse le solvant et l'on distille l'aldéhyde. On opère de la même manière, lorsque l'hydrogène naissant est produit par l'attaque du fer par l'acide chlorhydrique; dans le cas du chrome et de l'acide chlorhydrique, il y a, en outre, intérêt à chauffer à léger reflux.

La réduction en milieu alcalin s'effectue en faisant agir la soude en solution aqueuse à 30 % sur l'aluminium ou l'alliage choisi. L'hydrogénation terminée, on essore, acidifie pour éliminer l'amine ayant pu se former, sous forme de sel, essore à nouveau si nécessaire, extrait l'aldéhyde à l'éther. On chasse le solvant et distille l'aldéhyde.

Grâce à cette technique, nous avons pu préparer les aldéhydes suivants :

à l'aide de l'acide sulfurique et du zinc :

1. *Le propanal* C_2H_5CHO : Rdt 30 %. Litt. $É_{760}$ 49°; tr. $É_{760}$ 49°. Analyse : C_3H_6O, calculé %, C 62,04; H 10,41; trouvé %, C 61,51; H 10,70.

2. *L'isovaléraldéhyde* $(CH_3)_2CH—CH_2.CHO$: Rdt 50 %. Litt. $É_{760}$ 92°,5; tr. $É_{760}$ 92-93°. Analyse : $C_5H_{10}O$, calculé %, C 69,72; H 11,70; trouvé %, C 69,39; H 11,50.

3. *Aldéhyde caproïque* $CH_3(CH_2)_4CHO$: Rdt 50 %. Litt. $É_{760}$ 131°; tr. $É_{760}$ 131°. Analyse : $C_6H_{12}O$, calculé %, C 71,94; H 12,08; trouvé %, C 72,43; H 12,13.

4. *Aldéhyde isocaproïque* $(CH_3)_2CH(CH_2)_2CHO$: Rdt 50 %. Litt. $É_{760}$ 121°; tr. $É_{760}$ 121°. Analyse : $C_6H_{12}O$, calculé %, C 71,94; H 12,08; trouvé %, C 72,41, H 12,14.

5. *Aldéhyde caprylique* $CH_3(CH_2)_6CHO$: Rdt 40 %. Litt. $É_{760}$ 167-170°; tr. $É_{760}$ 168-169°. Analyse : $C_8H_{16}O$, calculé %, C 74,94; H 12,58; trouvé %, C 74,90; H 12,50.

6. *Aldéhyde caprique* $CH_3(CH_2)_8CHO$: Rdt 45 %. Litt. $É_{12}$ 94°; tr. $É_{20}$ 104°. Analyse : $C_{10}H_{20}O$, calculé %, C 76,85; H 12,90; trouvé %, C 76,61; H 13,01.

7. *Benzaldéhyde* C_6H_5CHO : Rdt 62 %. Litt. $É_{760}$ 179; tr. $É_{760}$ 179°. Analyse : C_7H_6O, calculé %, C 79,22; H 5,69; trouvé %, C 79,58; H 5,08.

8. *Phénylacétaldéhyde* $C_6H_5CH_2CHO$: Rdt 70 %. Litt. $É_{18}$ 88°; tr. $É_{20}$ 90°. Litt. F 34°; tr. F 34°. Analyse : C_8H_8O, calculé %, C 79,97; H 6,71; trouvé %, C 79,90; H 6,54.

9. *α-phénylbutyraldéhyde* $C_6H_5CH(C_2H_5)CHO$: Rdt 45 %. Litt. $É_{15}$ 104-106°; tr. $É_{25}$ 115°. Analyse : $C_{10}H_{12}O$, calculé %, C 81,04; H 8,16; trouvé %, C 79,54; H 8,26.

à l'aide de l'acide chlorhydrique et du fer :

1. *Benzaldéhyde* C_6H_5CHO : Rdt 40 %. Litt. $É_{760}$ 179°; tr. $É_{760}$ 180°. Analyse : C_7H_6O, calculé %, C 79,22; H 5,69; trouvé %, C 79,45; H 5,74.

2. *Phénylacétaldéhyde* $C_6H_5CH_2CHO$: Rdt 40 %. Litt. $É_{18}$ 88°; tr. $É_{20}$ 90°. Litt. F 34°; tr. F 34°. Analyse : C_8H_8O, calculé %, C 79,97; H 6,71; trouvé %, C 79,07; H 6,09.

à l'aide de l'acide chlorhydrique et du chrome :

Le phénylacétaldéhyde $C_6H_5CH_2CHO$: Rdt 90 %. Litt. $É_{18}$ 88° tr. $É_{15}$ 85°. Litt. F 34°; tr. F 34°. Analyse : C_8H_8O, calculé %, C 79,97; H 6,71; trouvé %, C 79,91; H 6,72.

à l'aide de l'aluminium et de la soude :

Le benzaldéhyde C_6H_5CHO : Rdt 80 %. Litt. $É_{760}$ 179°; tr. $É_{760}$ 179°. Analyse : C_7H_6O, calculé %, C 79,22; H 5,69; trouvé %, C 80,13; H 5,93.

à l'aide de l'alliage de Raney et de la soude :

1. *L'heptanal* $CH_3(CH_2)_5CHO$: Rdt 30 %. Litt. $É_{760}$ 155°; tr. $É_{760}$ 155°. 2.4-dinitrophénylhydrazone. Litt. F 108°; tr. F 107°. Analyse : $C_7H_{14}O$, calculé %, C 73,63; H 12,36; trouvé %, C 73,48; H 12,16.

2. *Le dodécanal* $CH_3(CH_2)_{10}CHO$: Rdt 50 %. Litt. $É_{22}$ 143°; tr. $É_{15}$ 136°. Litt. F 43°; tr. F 44°. Analyse : $C_{12}H_{24}O$, calculé %, C 78,19; H 13,12; trouvé %, C 77,68; H 12,73.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) A. GAIFFE et P. PALLAUD, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1339; 254, 1962, p. 496.

(2) MAÏLHE, *Bull. Soc. chim. Belg.*, 35, 1924, p. 376.

(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, p. 4818.

(4) GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, XIII, 1941, p. 544.

(5) Brevet demandé.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction des codéinones par la méthode de Meerwein-Ponndorf-Verley.* Note (*) de MM. **François Krausz** et **Jean-Pierre Gavard**, présentée par M. Marcel Delépine.

Réduction de la codéinone et de la dihydrocodéinone par la méthode de Meerwein-Ponndorf-Verley, dans des conditions variées. La codéinone conduit à la codéine; la dihydrocodéinone par contre ne donne pas le dérivé normal et conduit à un mélange, constitué en majeure partie par la dihydroisocodéine.

La réduction de la codéinone en codéine a fait l'objet de peu de travaux. Schopf et Hirsch [1] ont réalisé cette transformation au moyen d'une réduction avec le chlorure stanneux, mais la molécule sensible de la codéinone a assez mal supporté ce traitement brutal et le rendement en codéine fut médiocre. De ce fait, cette méthode n'offre qu'un intérêt théorique.

Plus récemment, Gates et Tschudi [2a] dans une phase de leur belle synthèse de la morphine, étaient placés devant le même problème. Ils l'ont résolu grâce aux hydrures complexes, en employant l'hydrure de lithium et d'aluminium comme agent réducteur. Gates a employé également, avec succès, le borohydrure de sodium [2b].

Nous avons pensé que la méthode de Meerwein-Ponndorf-Verley pourrait donner une autre solution pratique à ce problème.

Nous avons appliqué le principe du mode opératoire décrit par Lund [3]

En effet, en réduisant la codéinone en solution dans l'alcool isopropylique, en présence d'isopropylate d'aluminium, nous avons obtenu la codéine dans des conditions satisfaisantes.

L'alcool isopropylique peut être remplacé par l'alcool butylique secondaire. Dans ce cas, le rendement est moins bon.

Nous avons obtenu nos meilleurs résultats dans l'alcool isopropylique, avec de l'isopropylate d'aluminium, fraîchement préparé, *in situ*.

Nous avons essayé d'appliquer ces modes opératoires à la dihydrocodéinone qui aurait pu conduire à la dihydrocodéine. Nous n'avons pas obtenu ce dernier composé, mais un mélange, dont la plus grande partie était constituée par l'épimère de la dihydrocodéine, la dihydroisocodéine, comme son point de fusion, ainsi que ceux de ses dérivés caractéristiques l'indiquent.

Nous avons tenu à vérifier ce qui se passe, quand on fait réagir un borohydrure sur la dihydrocodéinone, réaction que Gates et Tschudi n'ont pas effectuée. Dans ce cas, on obtient un peu de dihydrocodéine, mais là encore, le produit principal de la réaction est la dihydroisocodéine.

Il est à signaler que la méthode à l'isopropylate offre le procédé le plus simple pour l'obtention de la dihydroisocodéine.

Codéine. — *a.* Dans un ballon de 500 ml, muni de thermomètre, d'une

colonne calorifugée remplie d'anneaux hélicoïdaux, munie de déphlegmateur et d'un réfrigérant descendant, on charge 12,5 g d'isopropylate d'aluminium dans 60 ml d'alcool isopropylique sec. On ajoute 30 g de codéinone en solution dans 180 ml d'alcool isopropylique. Distiller lentement, en réglant le déphlegmateur de telle façon que l'acétone formée entraîne le moins possible l'alcool du milieu réactionnel. La réaction est terminée quand l'acétone cesse de se former. On le constate à l'aide d'un réactif du groupe cétonique. La solution est évaporée à sec, sous vide. On ajoute au résidu 250 ml de benzène et 100 ml de NaOH à 25 %. Les solutions benzéniques sont lavées deux fois à la soude à 5 %, puis à l'eau. Elles permettent d'isoler, à la manière habituelle 21 à 24 g de codéine pure, F (bloc) 156°; $[\alpha]_D - 137°$.

b. On remplace l'alcool isopropylique par l'alcool butylique secondaire. On obtient 20 g de codéine (66,5 % de la théorie) F (bloc) 155°; $[\alpha]_D - 137°$.

c. Charger dans l'appareil ci-dessus 2 g de feuillet d'aluminium coupé en petits morceaux, 0,1 g de chlorure d'aluminium anhydre et 75 ml d'alcool isopropylique. Chauffer au reflux jusqu'à dissolution de tout l'aluminium chargé. Ajouter 30 g de codéinone en solution dans 180 ml d'alcool isopropylique. Conduire la suite de l'opération, comme dans les exemples précédents. On obtient 25 g de codéine pure (82,8 % de la théorie). F 156°; $[\alpha]_D - 138°$.

d. Dans l'essai ci-dessus, on remplace l'alcool isopropylique par l'alcool butylique secondaire. Le rendement est de 18,5 g (61,2 % de la théorie).

Dihydroisocodéine. — Nous avons effectué la réduction de la dihydrocodéinone, par la méthode (*a*) employée pour la codéine. Nous avons obtenu 19,5 g de dihydroisocodéine brute, fondant à 180°. Deux recristallisations dans l'éthanol donnent le produit pur F 199°.

Iodométhylate F 271° ([4]); $[\alpha]_D - 82°$ (dans l'eau).

Tartrate acide F 191° ([5]).

MM. R. Martin, M. Delfly et H. J. Froissart nous ont aidé du point de vue technique.

(*) Séance du 16 avril 1962.

([1]) SCHOPF et HIRSCH, *Lieb. Ann.*, 489, 1931, p. 224.

([2]) *a.* GATES et TSCHUDI, *J. Amer. chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1393; *b.* U. S. P. 2778.832, 1957.

([3]) LUND, *Ber.*, 70, 1937, p. 1520.

([4]) SPEYER et WIETERS, *Ber.*, 54, 1921, p. 2647.

([5]) EDDY et SMALL, cités par BENTLEY in *The Chemistry of Morphine Alkaloids*, 1954, p. 88.

(*Société Alcasynthèse, Massy, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la chloration de l'heptane normal en phase gazeuse ou liquide.* Note (*) de MM. **Byouk Blouri** et **Germain Lanchec**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs exposent les premiers résultats de leur étude de la chloration de l'heptane normal. Elle leur a permis d'établir la composition complète des mélanges de monochloroheptanes obtenus. Les taux des chlorures primaires et secondaires de ces mélanges diffèrent sensiblement de ceux qui avaient été annoncés dans d'autres travaux.

La chloration, notamment en phase gazeuse, des hydrocarbures aliphatiques a déjà fait l'objet de nombreuses recherches [(1) à (4)].

Les chercheurs russes ont étudié particulièrement la chloration des hydrocarbures normaux à longue chaîne et signalé une influence déterminante de la température sur le taux des chlorures primaires et secondaires formés [(5), (6), (7)].

Au cours de notre étude de la chloration du *n*-heptane en phase gazeuse, nous avons constaté que la composition complète des mélanges de monochloroheptanes isomères reste pratiquement invariable pour une variation de température de chloration allant de 100 à 200°. Mais dans la chloration en phase liquide de ce même hydrocarbure, nous avons constaté un accroissement, en fonction de la température, de la proportion de chloro-1 heptane.

Pour ces recherches nous avons utilisé un appareillage en forme de serpentin, déjà décrit pour la bromation de l'heptane normal (8). L'hydrocarbure et le chlore sont chauffés séparément par passage dans deux serpentins, maintenus dans un bain thermostatique, avant de se rencontrer dans un troisième serpentin (réacteur) disposé dans ce même bain. A la sortie de ce réacteur le mélange réactionnel est refroidi extérieurement par passage dans un réfrigérant et intérieurement par un jet d'eau. Après lavage des produits au bicarbonate de sodium et à l'eau, la séparation du mélange des dérivés monochlorés, de l'hydrocarbure non entré en réaction et des produits polychlorés est effectuée par une distillation fractionnée. L'analyse des mélanges de dérivés monochlorés a été faite par chromatographie en phase gazeuse, dans un appareil de Jobin et Yvon, dans les conditions opératoires suivantes :

— Colonne de 4 m de long et de 4 mm de diamètre.

— Phase stationnaire : 20 % de polyéthylène-glycol 1500.

— Température de la colonne : 65°.

— Pression : à l'entrée de la colonne, + 660 g/cm^2; à la sortie de la colonne, — 590 g/cm^2 (par rapport à la pression atmosphérique).

— Gaz porteur : hydrogène avec un débit de 3 l/h.

Sur le tableau ci-dessous nous avons rassemblé les températures de chloration et les résultats de l'analyse complète des mélanges de monochloroheptanes obtenus au cours de nos essais. Pour tous ces essais le débit de l'heptane liquide a été maintenu constant à 700 ml/h, grâce à l'emploi d'un débitmètre hydraulique (9), et le débit moyen du chlore, réglé par un robinet en Teflon, entre 20 et 22 l/h. Dans ces conditions le rapport molaire heptane/chlore est de 5.

Température de chloration (°C).	Composition des mélanges monochlorés.			
	Chloro-1.	Chloro-2.	Chloro-3.	Chloro-4.
		Phase gazeuse		
98	20,1	35,5	30,9	13,5
150	20,4	35,2	31,1	13,3
200	20,6	36,0	30,0	13,4
260	23,0	33,3	30,0	13,7
		Phase liquide.		
15	17,9	34,4	31,9	15,8
40	20,1	33,9	30,3	15,7
80	23,3	32,8	30,0	13,9

D'après ces résultats on constate que :

— la composition des mélanges de monochloroheptanes isomères reste pratiquement invariable pour des chlorations en phase gazeuse jusqu'à 200° ;

— à 260°, il y a une augmentation du taux de chloro-1 heptane ;

— le taux du chloro-1 heptane des mélanges provenant de la chloration de l'heptane en phase liquide croît en fonction de la température ;

— dans tous les essais il y a une prédominance du chloro-2 heptane.

Enfin, au-dessus de 260°, la vitesse de réaction des chlorations étant trop élevée, il se produit, au point de rencontre hydrocarbure-chlore, une flamme conduisant à la destruction de la molécule organique et à la formation de dépôts de carbone.

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) H. B. Hass, E. T. Mc Bee et B. Weber, *Ind. Eng. Chem.*, 27, 1935, p. 1190; 28, 1936, p. 333; 29, 1937, p. 1335.

(2) V. A. Nekrasova, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 88, 1953, p. 73 et 475.

(3) A. Maillard, A. Deluzarche et B. Lévy, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1640.

(4) H. Gault et G. Lanchec, *Chimie et Industrie*, 81, 1959, p. 881.

(5) R. S. Galanina, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 88, 1953, p. 983.

(6) R. S. Galanina et A. S. Nekrasov, *Doklady Akad. Nauk S. S. S. R.*, 100, 1955, p. 701.

(7) V. A. Nekrasova et N. I. Shuikin, *Proc. Akad. Sc. S. S. S. R.*, 97, 1954, p. 843.

(8) B. Blouri, C. Cerceau et J. E. Fauvet, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 477.

(9) B. Blouri, *Chimie et Industrie, Génie Chimique*, 76, 1956, p. 106.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S. à Bellevue.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dérivés organomagnésiens préparés à partir d'amines aliphatiques tertiaires halogénées.* Note de Mlle **Jacqueline Sadet** et M. **Paul Rumpf**, présentée par M. Marcel Delépine.

Conditions de formation; influences favorables d'une extrême pureté du magnésium et du remplacement de l'oxyde d'éthyle par du furanne ou par du tétrahydrofuranne. Application de ces résultats à la préparation des éthers de cétols aminés, du type $Ar—O—CH_2—CO—(CH_2)_n—NRR'$ ($n > 2$).

En vue de l'obtention de composés cétoniques γ-diméthylaminés difficilement accessibles par les méthodes classiques de préparation d'aminocétones, nous avons repris l'étude de la formation de ces magnésiens et de leurs réactions avec quelques nitriles. A notre connaissance, les seuls résultats positifs obtenus dans ce domaine sont ceux que revendiquent les brevets de Karl Miescher et Adrian Marxer [1] : ces auteurs signalent que le dérivé halogéné d'une amine tertiaire réagit avec le magnésium dans les conditions habituelles, pourvu que la chaîne reliant l'atome d'halogène à l'azote comprenne au moins trois carbones; ils décrivent les modes opératoires qui leur ont permis de préparer l'ω-diéthylamino *n*-butyrophénone et une vingtaine d'aminoalcools, en traitant des magnésiens, ainsi obtenus, par le benzonitrile ou par divers aldéhydes et cétones. Le rendement n'est généralement pas indiqué; il atteindrait 70 % dans la réaction entre le benzaldéhyde et le magnésien du diméthylamino-3 chloro-1 propane qui nous intéressait tout particulièrement. Cependant, Miescher et Marxer recommandent spécialement l'utilisation d'amines halogénées de masses moléculaires plus élevées.

En reprenant leur mode opératoire dans des conditions tout à fait comparables, avec des copeaux de magnésium de qualité courante, le benzaldéhyde étant remplacé par du benzonitrile (qui, d'après nos essais, paraît réagir moins facilement), nous n'avons eu qu'un faible rendement en diméthylaminobutyrophénone ($É_{13}$ 145°). Beaucoup plus avantageux s'est révélé l'emploi de magnésium sublimé dans le vide, donné par M. le Professeur Chaudron : la pureté des copeaux de magnésium en facilite nettement l'attaque. Mais c'est seulement le remplacement de l'oxyde d'éthyle par un autre solvant qui nous a permis d'atteindre et même, de dépasser le rendement indiqué dans le brevet : dans le *furanne*, avec du magnésium commercial, 72 % par rapport au nitrile, au lieu de 17 % dans l'éther ordinaire; avec du magnésium sublimé, 85 % au lieu de 43 %.

Tout le magnésium pur est rapidement attaqué et le temps de chauffage à reflux, qui dépassait 5 h dans l'oxyde d'éthyle, peut être réduit de moitié ou même davantage; un excès d'organomagnésien d'environ 50 % par rapport au benzonitrile paraît cependant recommandable. L'intérêt du changement de solvant semble devoir être attribué au fait que, dans

le furanne, l'addition du réactif antagoniste n'accentue pas l'importance du précipité, comme dans l'éther, mais fait passer le magnésien en solution.

Dans le *tétrahydrofuranne*, le magnésien du chlorure de propyle γ-diméthylaminé est obtenu encore plus facilement. Avec le magnésium sublimé, la solution reste toujours limpide. Cette absence complète de précipité rend la réaction très rapide. Il convient d'abréger et de modérer, ou même de supprimer le chauffage pour éviter la formation de sous-produits.

Lorsqu'on travaille dans l'oxyde d'éthyle avec du magnésium ordinaire, c'est essentiellement la difficulté de formation du composé organomagnésien qui intervient défavorablement, car les rendements restent très médiocres, même si l'on traite ce magnésien par un aldéhyde ou par un nitrile réagissant beaucoup plus vigoureusement que le fait le benzonitrile : par exemple, à partir du phénoxyacétonitrile (²) utilisé en quantité équimoléculaire, nous n'avons eu qu'un rendement de 8 % en *phénoxy*-1 *diméthylamino*-5 *pentanone*-2.

$C_{13}H_{19}O_2N$, calculé %, C 70,58; H 8,59; N 6,33; trouvé %, C 70,64 et 70,81; H 8,40 et 8,49; N 6,53.

Semicarbazone : $F_{\text{inst. (Maquenne)}}$ 128°; tartrate acide : F 95° oxalate acide : F 146°.

En revanche, dans le furanne, avec du magnésium sublimé, on a pu réduire le temps de chauffage à un quart d'heure, après addition de parachlorophénoxyacétonitrile, et atteindre ainsi des rendements de 80 % et même davantage, en *parachlorophénoxy*-1 *diméthylamino*-5 *pentanone*-2, bien que cette cétone soit particulièrement fragile. La grande réactivité du nitrile rend alors superflu un excès notable de magnésium et d'amine halogénée.

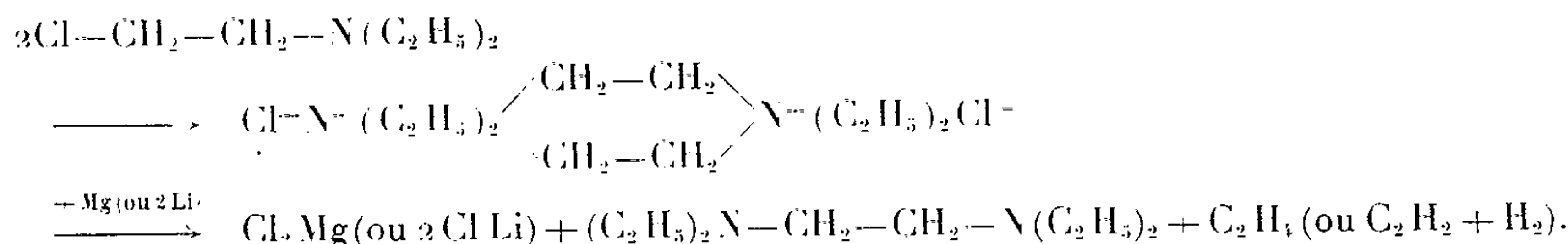
Vers 20°, la cétone γ-aminée α-parachlorophénoxylée est déjà partiellement polymérisée après une dizaine de jours. Un essai de distillation vers 140°, sous une pression de l'ordre de 0,8 mm de mercure, a entraîné une décomposition de la plus grande partie du produit : on observe la formation de carbone, de goudrons indistillables, d'une amine volatile, ainsi que d'une quantité importante du phénol correspondant, comme dans la pyrolyse de la phénoxyacétone vers 650°, étudiée par C. D. Hurd et P. Perletz (³). L'*oxalate acide* paraît stable vers 20° (F 146°).

$C_{13}H_{18}O_2NCl + C_2H_2O_4$, calculé %, C 52,09; H 5,78; N 4,05; Cl : 10,27; trouvé %, C 52,21; H 5,65; N 3,94 et 3,98; Cl : 10,37.

Thiosemicarbazone : F 144°.

Encouragés par ces résultats, nous nous sommes demandé si, dans les conditions expérimentales que nous venions de mettre au point, on ne pourrait pas préparer et faire réagir les magnésiens ou les lithiens d'amines tertiaires halogénées en β. De nombreux essais effectués avec la chloréthyldiéthylamine, dans l'éther ou même dans le furanne, ont complètement échoué : on récupère tout le métal, ce qui confirme les indications de Miescher et Marxer.

Dans le tétrahydrofuranne bouillant à reflux, un long chauffage avec l'amine chlorée provoque bien une attaque du métal, mais seulement une valence-gramme de celui-ci réagit avec une mole du dérivé halogéné. Dans le cas du magnésium, une réaction vigoureuse peut même se déclencher soudainement. On obtient alors, avec un excellent rendement (environ 70 %), non pas, comme on pouvait s'y attendre, le bis-diéthyl-amino-1.4 butane, mais le *bis-diéthylamino*-1.2 *éthane* ($É_{20}$ 87-88°) : l'amine halogénée se dimérise en sel bis-quaternaire de pipérazinium et ce dernier subit une décomposition comparable à la double dégradation de Hofmann qui, découverte par Knorr, lui a permis de préparer la tétraméthyléthylènediamine à partir du bis-hydroxyde de tétraméthylpipérazinium ([4]).



$$\xrightarrow{-\text{Mg (ou 2 Li)}} Cl_2Mg(\text{ou } 2\,ClLi) + (C_2H_5)_2N-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2 + C_2H_4 (\text{ou } C_2H_2 + H_2).$$

$C_{12}H_{28}N_2$, calculé %, C 72,0; H 14,0; N 14,0. $C_{10}H_{24}N_2$, calculé %, C 69,76; H 13,95; N 16,27; trouvé %, C 69,73 et 69,80; H 13,93 et 14,19; N 16,46 et 16,72.

Dichlorhydrate : F 177-178°; dipicrate : F 267-268°.

(*) Séance du 16 avril 1962.

([1]) U. S. P. n° 2.411.664 du 26 novembre 1946.

([2]) Une excellente préparation des aryloxyacétonitriles a été décrite par C. DJERASSI et C. R. SCHOLZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1688-1692.

([3]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 38-40.

([4]) L. KNORR, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 37, 1904, p. 3507-3519.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., Bellevue.*)

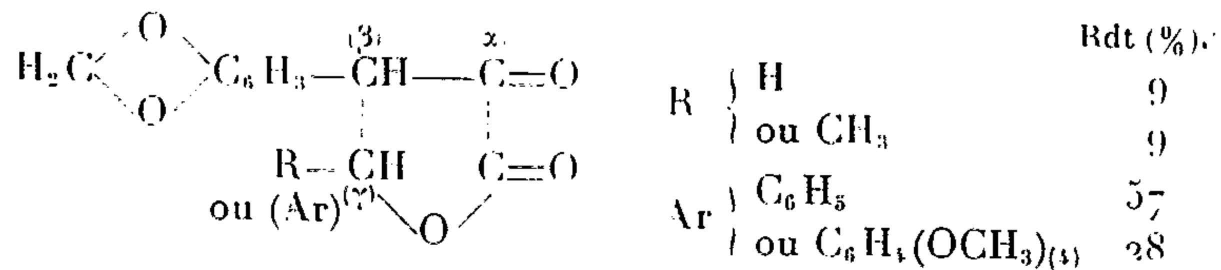
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'acide pipéronylpyruvique (méthylènedioxyphénylpyruvique). Étude de sa réactivité avec les aldéhydes.* Note (*) de M. **Georges Habib Labib**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'acide pipéronylpyruvique se condense avec les aldéhydes aliphatiques et aromatiques en milieu acétochlorhydrique à chaud pour donner des α-céto β-pipéronyl γ-alcoylbutyrolactones et des α-céto β-pipéronyl γ-arylbutyrolactones dont on a étudié les propriétés.

Nous avons utilisé pour accéder à cet acide α-cétonique la méthode employée par W. Kropp et H. Decker (¹) à savoir l'hydrolyse par la soude à 10 % pendant 4 h de la phényl-2 piperonylidène-4 oxazolone-5, elle-même obtenue par les mêmes auteurs par condensation à chaud du pipéronal avec l'acide hippurique en présence d'anhydride acétique et d'acétate de sodium fondu.

I. Comparativement à l'étude que nous avons faite sur la réactivité des acides α cétoniques aromatiques (²) vis-à-vis des aldéhydes aromatiques, nous avons examiné le comportement de l'acide pipéronylpyruvique avec les aldéhydes aliphatiques; aldéhydes formique et acétique et les aldéhydes aromatiques; aldéhydes benzoïque et anisique.

Nous avons constaté que l'acide pipéronylpyruvique se condensait en milieu acétochlorhydrique à chaud avec les aldéhydes indiqués; les α-céto β-pipéronyl γ-alcoylbutyrolactones sont obtenues avec des rendements inférieurs à ceux des α-céto β-pipéronyl γ-arylbutyrolactones.



Mode opératoire. — On chauffe en milieu acétique en présence d'acide chlorhydrique concentré, des quantités équimoléculaires d'acide pipéronylpyruvique et l'aldéhyde à 100° pendant 3 h. Après élimination du solvant sous vide, le résidu est repris par l'éther, la couche éthérée est épuisée par une solution de bicarbonate de potassium, l'acidification de la liqueur séparée provoque la précipitation d'une petite quantité d'acide α-cétonique; la solution éthérée résiduelle est agitée avec de la soude à 3 %, le liquide aqueux donne par acidification par l'acide chlorhydrique dilué la cétolactone.

La β-pipéronyl α-cétobutyrolactone est purifiée dans l'acide acétique cristallisé à chaud F 219°. Elle est énolisable, parfaitement titrable comme monoacide en présence de phénolphtaléine; P. M. trouvé 221,1 (théorie pour $C_{11}H_8O_5$: 220). Analyse : calculé %, C 60; H 3,63; trouvé %, C 59,94; H 3,74. Cette cétolactone donne en solution alcoolique assez

concentrée une coloration verte persistante avec $FeCl_3$. Elle donne une coloration brune foncée avec l'acide sulfurique concentré. Elle n'est pas décomposée à chaud en milieu alcalin.

La β-pipéronyl γ-méthyl α-cétobutyrolactone est purifiée dans l'alcool dilué F 171°. Elle est également titrable en présence de phénolphtaléine : P. M. trouvé 233,8 (théorie pour $C_{12}H_{10}O_5$: 234). Analyse : calculé %, C 61,53; H 4,27; trouvé %, C 60,98; H 4,10. Cette cétolactone donne en solution alcoolique une coloration verte persistante avec $FeCl_3$. Elle donne une coloration brune foncée avec l'acide sulfurique concentré. Elle ne se décompose pas à chaud en milieu alcalin.

La β-pipéronyl γ-phényl α-cétobutyrolactone est purifiée dans le benzène à chaud F 230°. Elle est titrable en présence de phénolphtaléine; P. M. trouvé 295 (théorie pour $C_{17}H_{12}O_5$: 296). Analyse : calculé %, C 68,91; H 4,05; trouvé %, C 69,00; H 3,97. Cette cétolactone donne en solution alcoolique une coloration verte persistante avec $FeCl_3$. Elle donne une coloration brune foncée avec l'acide sulfurique concentré. Elle se décompose rapidement à chaud en milieu alcalin en donnant l'aldéhyde benzoïque et l'acide α-cétonique.

La β-pipéronyl γ-(p-méthoxyphényl) α-cétobutyrolactone est purifiée dans le benzène à chaud F 214°. Elle est également titrable en présence de phénophtaléine; P. M. trouvé 325 (théorie pour $C_{18}H_{14}O_6$: 326). Analyse : calculé %, C 66,25; H 4,29; trouvé %, C 66,28; H 4,56. Cette cétolactone donne en solution alcoolique une coloration verte persistante avec $FeCl_3$. Elle donne une coloration violette foncée avec l'acide sulfurique concentré. Elle est décomposée rapidement à chaud en donnant l'aldéhyde anisique et l'acide α-cétonique.

2. Nous avons étudié le spectre d'absorption dans l'ultraviolet de l'acide pipéronylpyruvique et des cétolactones obtenues dans une solution alcoolique à 75 %. Nous avons obtenu les nombres réunis dans le tableau suivant :

Cétolactone (R).	λ_{max} (mμ).	log ε.	λ_{min} (mμ).	log ε.
H..............	297 et 320	4,18 et 4.21	265 et 305	3.66 et 4,13
CH_3............	297 et 315	3.92 et 3.97	265 et 305	3,48 et 3.89
C_6H_5...........	300 et 320	4,15 et 4.20	268 et 305	3.69 et 4,11
$C_6H_4(OCH_3)_{(4)}$...	230; 300 et 320	4.43; 4.24 et 4.30	265 et 305	3.84 et 4.21
Acide pipéronylpyruvique.....	230; 280 et 310	3.85; 3.59 et 3.59	255 et 300	3,15 et 3.53

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) *Ber.*, 42, 1909, p. 1188.

(2) G. Habib-Labib, *Thèse Doct. ès Sciences Phys.*, Strasbourg, 1957.

(Département de Chimie, Faculté des Sciences d'Alexandrie.)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Étude sur la structure du chlorhydrate de perkinamine.* Note (*) de M. **Claude Rérat**, présentée par M. Jean Wyart.

Les cristaux de chlorhydrate de perkinamine ($C_8H_{13}ON$, HCl) appartiennent au groupe de symétrie n° 19 : P $2_1 2_1 2_1$. La maille a pour paramètres : $a = 8{,}70 \pm 0{,}05$; $b = 12{,}95 \pm 0{,}01$; $c = 8{,}24 \pm 0{,}01$ Å. Elle contient quatre molécules. La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd à partir de sections de la densité électronique parallèles au plan (001). Les projections de la structure suivant les axes *c* et *a* ont été affinées par la méthode des moindres carrés, sur machine CAB 500, après application de corrections d'absorption aux facteurs de structure observés.

Par évaporation de sa solution hydroalcoolique, le chlorhydrate de perkinamine [1] cristallise sous forme de parallélépipèdes rectangles appartenant au système orthorhombique. Les diagrammes de Weissenberg des deux strates équatoriales correspondant aux arêtes les plus longues, effectués avec le rayonnement K_α du cuivre ($\lambda K_{\alpha_1} = 1{,}5405$ Å), ont donné les paramètres de la maille à partir des réflexions d'ordres élevés sur les plans (100), (010) et (001) : $a = 8{,}70 \pm 0{,}05$; $b = 12{,}95 \pm 0{,}01$; $c = 8{,}24 \pm 0{,}01$ Å.

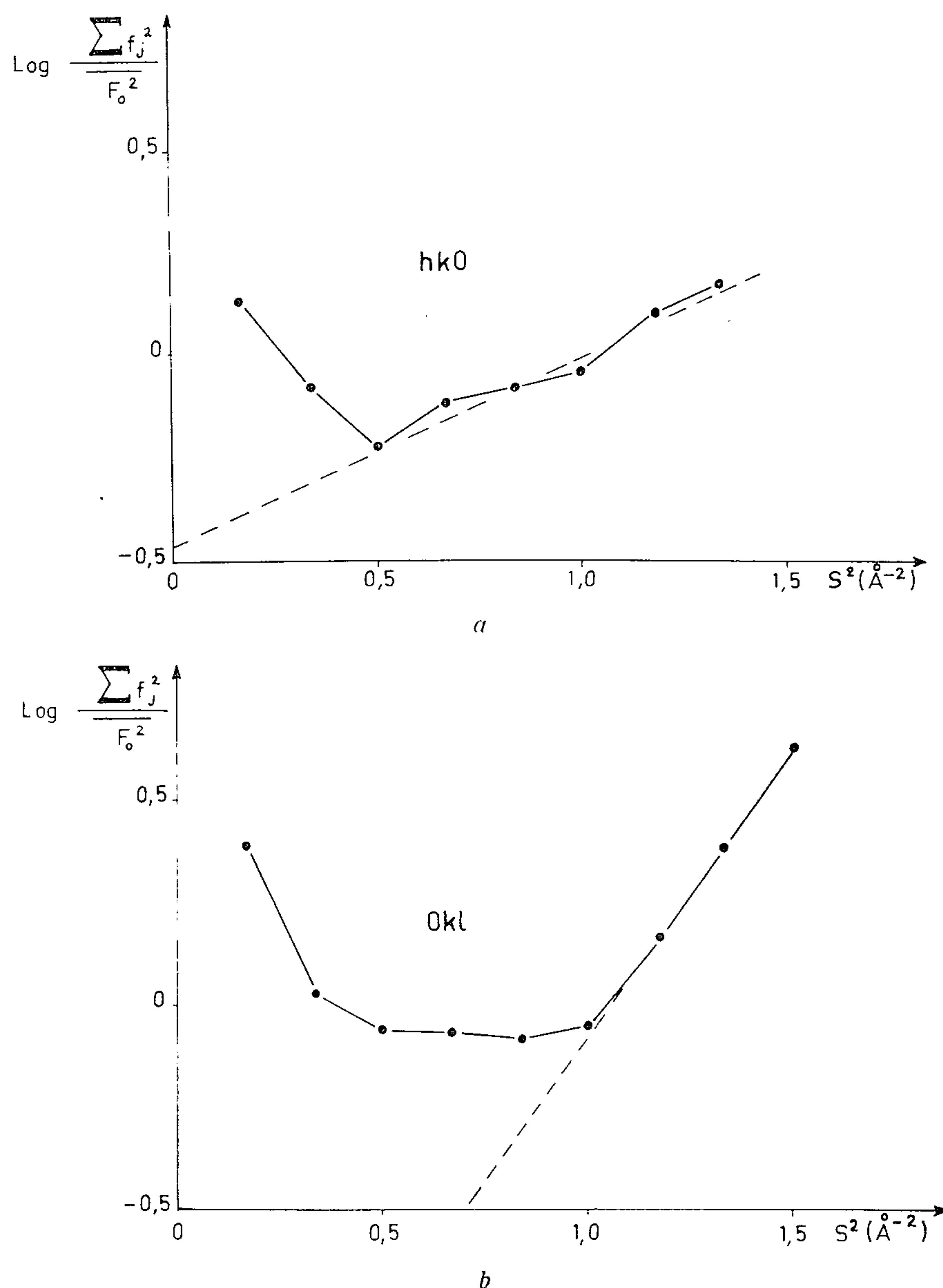
L'étude complète du réseau réciproque par diagrammes d'équiinclinaison a montré que les extinctions systématiques sont celles du groupe de symétrie n° 19 : P $2_1 2_1 2_1$. La valeur théorique de la densité ($D_x = 1{,}26 \pm 0{,}01$ g.cm^{-3}) calculée pour quatre molécules par maille, est en accord avec la valeur expérimentale ($D_m = 1{,}28 \pm 0{,}04$ g.cm^{-3}).

La position de l'atome de chlore a été déterminée à partir du diagramme de Patterson tridimensionnel. Les sections de densité électronique calculées en utilisant les phases de la contribution de l'atome de chlore dans les facteurs de structure ont permis de placer correctement tous les atomes de la molécule organique. Les positions atomiques ont été ensuite affinées par la méthode des moindres carrés appliquée successivement aux réflexions $hk0$ *et* $0kl$, en utilisant un calculateur électronique CAB 500.

Afin d'améliorer les résultats de ces calculs, on a corrigé les facteurs de structure observés, F_0, des erreurs systématiques par défaut provenant de l'absorption des rayons X. Les corrections d'absorption, qui sont habituellement négligées lorsqu'il est possible d'opérer dans des conditions favorables, étaient nécessaires dans le cas du chlorhydrate de perkinamine. En effet, les cristaux sont très hygroscopiques et il a fallu, pour les étudier, les placer dans des tubes capillaires en verre de Lindemann remplis d'huile de paraffine.

Ces corrections ont été déterminées en utilisant les renseignements fournis par la méthode de Wilson [2]. Lorsque l'absorption n'est pas négligeable, la courbe donnant les variations de $\mathrm{Log}\left(\sum f_j^2/\overline{F}_0^2\right)$ en fonction

de $s^2 = (4 \sin^2 \theta/\lambda^2)$ n'est plus une droite (*figure*). Les points correspondant aux faibles valeurs de s^2, pour lesquels les erreurs dues à l'absorption sont les plus importantes, se trouvent situés au-dessus de la droite théorique.



Application de la méthode de Wilson
aux réflexions *hk*0 et 0*kl* montrant l'importance de l'absorption
pour les faibles valeurs de s^2.

Si l'on suppose, en première approximation, que l'absorption n'est fonction que de l'angle de Bragg, on peut effectuer les corrections en multipliant les facteurs de structure par un coefficient à variation continue en fonction de s^2, et ajusté de façon à rétablir l'aspect normal de la courbe.

Ce procédé est rapide et ne nécessite pas la mesure des dimensions du cristal. Une augmentation sensible de la précision en est résultée dans cette étude; elle se traduit par :

— l'amélioration des diagrammes de densité électronique;

— l'abaissement de la valeur des facteurs résiduels,

$$R = \frac{\sum |F_0 - F_c|}{\sum |F_0|},$$

pour les réflexions $hk0$ et $0kl$;

— l'abaissement de l'écart quadratique moyen entre les coordonnées y des deux projections de la structure;

— l'amélioration de l'accord entre les longueurs théoriques et expérimentales des liaisons covalentes.

Les coordonnées atomiques obtenues sont indiquées dans le tableau I. Des calculs sont poursuivis actuellement afin d'améliorer encore les résultats précédents avant l'affinement au moyen des réflexions observées dans tout l'espace réciproque.

TABLEAU I.

Coordonnées atomiques.

	Projection *c*.		Projection *a*.	
	x.	*y*.	*y*.	*z*.
Cl	0,064	0,166	0,167	0,187
O	0,472	0,043	0,033	0,221
N	0,565	0,180	0,173	0,069
C_1	0,459	0,097	0,098	0,064
C_2	0,648	0,189	0,195	0,231
C_3	0,588	0,096	0,088	0,335
C_4	0,604	0,286	0,291	0,318
C_5	0,445	0,232	0,236	0,417
C_6	0,480	0,134	0,133	0,461
C_7	0,363	0,080	0,072	0,940
C_8	0,704	0,002	0,007	0,387

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) T. WAGNER-JAUREGG et M. ROTH, *Chem. Ber., Dtsch.*, 93, 1960, Jahrg., 12, p. 3036.

(2) A. J. C. WILSON, *Nature*, 150, 1942, p. 152.

GÉOLOGIE DE LA MÉDITERRANÉE. — *Mise en évidence de mouvements tectoniques importants post-miocènes, dans les travaux de percement du tunnel ferroviaire de Monaco.* Note (*) de M. **Léon Feugueur** et Mme **Yolande Le Calvez**, présentée par M. Jacques Bourcart.

Les travaux de percement du tunnel et les campagnes de sondages de reconnaissance nous ont permis de préciser l'importance et l'âge des mouvements tectoniques tardifs sur la côte franco-monégasque.

Nous avons, dans une publication antérieure [L. Feugueur et Y. Le Calvez (1)] signalé la présence du Miocène à l'entrée du souterrain et du Pliocène marin sous la route nationale près de la Pointe de la Veille (Roquebrune-Cap-Martin).

Par ailleurs, l'un de nous [L. Feugueur (2)] a reconnu la présence de failles chevauchantes dans la Principauté de Monaco. Nous donnons ci-après un relevé géologique partiel du tunnel, qui met en évidence un chevauchement du Jurassique sur le Miocène inférieur (Burdigalien). Il faut noter que M. J. Bourcart (3) avait déjà envisagé la possibilité d'un tel chevauchement du calcaire de la série du mont Agel sur les Poudingues de Roquebrune.

Description géologique. — A. *Éboulis de pente, encroûtés de dépôts marins (Tyrrhénien).* — La tranchée et l'entrée du tunnel sont ouvertes dans les éboulis de pente adossés à une falaise de molasse calcaréo-gréseuse à bancs de galets (type poudingues de Roquebrune).

Les blocs sont constitués en majeure partie de calcaires jurassiques éboulés de la masse calcaire qui domine le Jardin Gastaud et Bon Voyage (Écaille de la Veille). Ces blocs sont encroûtés, à leur partie externe, par des dépôts marins fossilifères du Tyrrhénien (cotes 24 à 29). Ils sont eux-mêmes recouverts par des dépôts graveleux plus fins d'éboulis plus récents.

B. *Miocène supérieur (bancs de mollasses gréseuses à conglomérats).* — Le tunnel est percé sur 84 m (niveau du rail), dans des couches subhorizontales constituées de bancs de grès à galets et de mollasse fine, sableuse, marneuse, alternant avec quelques lits argilo-sableux. Les bancs de galets y sont fréquents. Les couches correspondent à un faciès littoral, peu profond, de mer chaude. La liste exhaustive des Foraminifères en a déjà été donnée [L. Feugueur et Y. Le Calvez (1)] et permettait de les rapporter à l'Helvétien.

C. *Miocène inférieur (marne noirâtre et argileuse).* — A 75 m de l'entrée, le tunnel a atteint, en clef de voûte, une marne argileuse noirâtre ou grise avec petits bancs de calcaire renfermant de fins débris ligniteux et quelques fragments de Mollusques marins mal conservés. La microfaune a été étudiée par l'un de nous (Y. Le Calvez) et comprend :

FORMES BENTHIQUES : *Textulariidæ :* Vulvulina pennatula (BATSCH). *Valvulinidæ :* Karrierella gaudryinoides (FORN.). *Polymorphinidæ :* Globulina gibba d'ORB. *var.* punctata d'ORB. *Nonionidæ :* Nonion soldanii d'ORB.); N. tuberculatum (d'ORB.). *Lagenidæ :* Chysalogonium longicostatum CUSHM. et JAR.; Chysalogonium obliquetum (BATSCH); Vaginulina *sp.*; Lenticulina cultrata (MONTF.). *Buliminidæ :* Uvigerina rustica CUSHM. et EDW.; Siphonodosaria verneuili (D'ORB.); S. paucistriata (GALL et MORR). *Rotaliidæ :* Siphonina reticulata (CZJZEK.); Gyroidina soldanii (D'ORB.); Eponides præcinctus (KARRER). *Cassidulinidæ :* Cassidulina oblonga BRADY *var.* horizontalis CUSHM. et RENZ. *Anomalinidæ :* Cibicides mexicanus NUTT.; C. ungerianus (D'ORB.).

FORMES PLANCTONIQUES : *Globigerinidæ :* Globigerina bulloides D'ORB.; Gl. regularis TERQ. (très abondants); Gl. concinna REUSS.; Gl. inflata D'ORB.; Globigerinoides trilobus (REUSS).

Cette microfaune, riche en individus planctoniques appartenant à un petit nombre d'espèces, et pauvre en Foraminifères benthiques répartis en un grand nombre de formes, représenterait un faciès assez profond du Miocène inférieur.

Si l'on se réfère aux travaux italiens (*Foraminiferi Padani*) on serait tenté de lui attribuer un âge burdigalien. En effet en Italie, *Chrysalogonium longicostatum* ne dépasse pas le Burdigalien, *Siphonodosaria paucistriata* et *Cassidulina oblonga* Brady var. *horizontalis* sont des espèces aquitaniennes et *Globigerina regularis* est particulièrement abondante au Burdigalien. On peut supposer que les formes aquitaniennes ont subsisté un peu plus longtemps dans cette région et, jointes au reste de la faune, indiqueraient un Miocène trop inférieur pour être de l'Helvétien.

Notons le caractère lithologique particulier de cette marne argileuse qui « mimétise » à s'y méprendre le Cénomanien qu'on rencontre également dans le tunnel côté Monaco. C'est cette ressemblance qui a certainement trompé M. Iaworsky [1]. Les « marnes noires albiennes » de cet auteur appartiennent donc au Miocène inférieur et non à l'Albien-Cénomanien.

Elles chevauchent les bancs gréseux du Miocène supérieur, avec un pendage de 30 à 35° vers l'Ouest-Nord-Ouest. Ces marnes noires ont été traversées sur 58 m. Elles sont recouvertes par les calcaires bréchiques du Jurassique de « l'Écaille de la Veille ».

D. *Écaille du Jurassique* (*Pointe de la Veille*). — Le Jurassique de la Pointe de la Veille, qui sort de la mer, se retrouve à Bon Voyage et détermine une arête rocheuse orientée Nord-Nord-Est - Sud-Sud-Ouest. Les calcaires chevauchent la marne noire, dans le tunnel, avec un pendage Ouest-Nord-Ouest à Ouest de 20° environ. Le contact en clef de voûte a été atteint à 118 m de l'entrée et à 142 m en radier. La falaise calcaire qui domine le Jardin Gastaud se trouve, à la verticale de l'ouvrage, à 90 m seulement de l'entrée, à 16 m au-dessus du tunnel. Elle confirme un pendage moyen du chevauchement de 20 à 30°.

L'âge de cet important mouvement tectonique chevauchant, est indubitablement post-Miocène. Il est, d'autre part, anté-Tyrrhénien puisque

des dépôts marins de cet âge enrobent des éboulis de pente plus anciens, plaqués contre une falaise fossile à l'entrée du souterrain. La nature de ces dépôts ne permet pas d'envisager un cycle tectonique Tyrrhénien ou post-Tyrrhénien.

Les éboulis proprement dits et le façonnement de la falaise contre laquelle ils reposent sont plus anciens et datent du Quaternaire ancien, période Sicilienne (*lato sensu*) probablement.

La présence du Plaisancien, qui succède sans arrêt apparent de sédimentation au Miocène supérieur, nous amène à penser que l'accident est également post-Plaisancien et que le Pliocène marin étroitement associé au Miocène supérieur, est également chevauché par l'Écaille de la Veille.

L'âge de ce chevauchement serait donc assez tardif, à la limite du Pliocène et du Quaternaire, période correspondant au Villafranchien.

C'est vraisemblablement à cette tectonique Plio-Quaternaire qu'on peut rapporter les failles chevauchantes de Monaco, "Larvotto" [L. Feugueur ([2a])].

Un chevauchement de la falaise du mont Gros sur les poudingues miocènes du ravin de Roquebrune n'est pas improbable [*voir* J. Bourcart ([3])]. C'est à cette phase tectonique qu'il conviendrait de le rattacher ainsi que les recouvrements vers l'Est, signalés par M. Gèze ([5]) au Nord de Nice.

(*) Séance du 16 avril 1962.

([1]) L. Feugueur et Y. Le Calvez, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 3, 1961, p. 21-26.

([2]) L. Feugueur : *a. Étude préliminaire sur la géologie de la Principauté de Monaco*, 1962 (*C. R. Coll. Serv. Carte géol. Fr.*) (sous presse); *b. Découverte de deux niveaux marins (Tyrrhénien) à l'entrée du tunnel ferroviaire de Monaco (entrée de Roquebrune-Cap-Martin, Alpes-Maritimes)*, Institut Océanographique de Monaco, 1962 (sous presse).

([3]) J. Bourcart, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, n° 8, 1960, p. 200.

([4]) G. Iaworsky, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 502.

([5]) B. Gèze, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2585.

(*Bureau de Recherches géologiques et minières, 74, rue de la Fédération, Paris, 15e.*)

PÉDOLOGIE. — *Datation des formations pédologiques fossiles et actuelles de la terrasse rhénane würmienne du Sud de l'Alsace.* Note (*) de M. **Robert Marocke**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

La genèse des sols rouges de la terrasse würmienne rhénane alsacienne se situe à l'Interstade Würm I/II. La datation de ces sols a été rendue possible grâce à leur position stratigraphique qui résulte de mouvements tectoniques ayant affecté la Basse-Terrasse vers la fin de cet Interstade. Les formations de sols jouxtant ou recouvrant les sols rouges sont également datées.

Pour nos régions, l'absence de phénomènes de rubéfaction postérieurs à l'Interglaciaire Riss-Würm était considérée par un certain nombre d'auteurs comme un fait établi. Ces derniers fondaient leurs considérations sur un système paléoclimatique excluant à l'intérieur des interstades du Würm tout optimum climatérique, susceptible d'avoir donné dans nos régions, naissance à des formations rubéfiées.

L'existence sous nos latitudes de sols rubéfiés sur terrasse würmienne (il s'agit de sols en place et non remaniés) (1), conduit l'auteur à reconsidérer l'opinion précédente qui ne paraît pas conforme à la réalité; nous sommes ainsi amenés à admettre, pour certains interstades d'une même glaciation, l'existence de conditions climatériques pouvant se rapprocher de celles qui ont caractérisé les divers Interglaciaires.

D'une étude effectuée par Bonifay (2) il ressort que des phénomènes de rubéfaction se sont produits après le dernier Interglaciaire, notamment au courant de l'Interstade Würm I/II. Pour cette époque, on note, en Provence par exemple, des formations rubéfiées dont l'épaisseur varie entre 30 et 50 cm; ces valeurs sont analogues à celles observées pour l'horizon rubéfié de la terrasse rhénane würmienne.

L'âge de la terrasse rhénane considérée, étant connue avec certitude, il est possible, en faisant appel à divers éléments, de situer l'âge des formations rubéfiées qu'elle porte. Au courant de l'Interstade Würm I/II et, vraisemblablement vers la fin de celui-ci, la terrasse würmienne fut l'objet de mouvements tectoniques; il s'agissait d'une récurrence de la phase brisgovienne (baltique) (3) qui a provoqué un affaissement de direction Sud-Nord de la terrasse, affectant également les formations pédologiques qu'elle portait. Le plongement de la terrasse fut suivi d'une érosion partielle à laquelle succédèrent divers ennoyages par des matériaux plus récents (alluvionnements et colluvionnements).

Dans la partie Nord de la terrasse, entre Neuf-Brisach et Marckolsheim, là où l'affaissement est maximal, les formations superficielles furent le plus profondément touchées : les sols rubéfiés n'y subsistent plus que sous la forme d'îlots plus ou moins importants. De grandes surfaces furent

érodées jusqu'au poudingue calcaire, qui grâce à sa dureté ne fut que peu touché; par la suite, les parties abrasées furent recouvertes par des dépôts alluviaux rhénans fins (zone à prédominance de sols gris). Pour cette même zone, subsistent par ailleurs, en divers endroits en contact direct avec le poudingue calcaire sousjacent, des petites poches de matériaux rubéfiés, recouverts par des matériaux fins calcaires plus récents.

Ainsi, les rapports étroits qui existent entre l'âge de la terrasse, les formations de sols rouges, les remaniements importants dont ils furent l'objet dans la partie septentrionale et les mouvements tectoniques, nous permettent d'affirmer que les phénomènes de rubéfaction se situent bien à une période correspondant à l'Interstade Würm I/II.

A partir de ces données, on peut concevoir la succession chronologique suivante pour les différents phénomènes géologiques et pédologiques dont la terrasse würmienne située entre Huningue et Marckolsheim fut l'objet :

Würm I :

— dépôt de la nappe de graviers rhénans et création des niveaux d'érosion A et B après des phases d'accumulation temporaires.

Interstade Würm I/II :

— genèse des *sols rouges* sous des conditions climatériques subtropicales (altération et rubéfaction des alluvions rhénanes);

— Dans la zone de balancement des nappes phréatiques, formation d'un *poudingue calcaire ;*

— le niveau inférieur B de la terrasse est pourvu d'un réseau fonctionnel important de chenaux rhénans ;

— récurrence de la phase brisgovienne (baltique) provoquant un affaissement sud-nord de la terrasse.

Würm II/III :

— alluvionnements peu importants, début des phénomènes de surcreusement du lit du fleuve;

— dans le domaine d'affaissement maximal, érosion des formations rubéfiées (dont subsistent des îlots locaux) et recouvrement par des éléments rhénans plus fins (dépôts se prousuivant durant le Postglaciaire);

— comblement progressif des chenaux par des matériaux sableux et limoneux rhénans; à leur surface se développent des *sols limoneux peu évolués* (Aulehm);

— remaniements importants à la surface de la terrasse (alluvionnements, etc.) conduisant à un recouvrement des différentes formations pédologiques.

Postglaciaire :

— genèse de divers types de sols à partir des divers matériaux de recouvrement : *sols bruns* à *sols bruns plus ou moins lessivés* (Parabraunerde);

— remaniements divers (rajeunissement des dépôts superficiels) dans les parties de la terrasse situées à niveau sensiblement équivalent à celui de la plaine alluviale; évolution pédologique conduisant à des formations allant des *sols alluviaux peu développés aux sols bruns.*

Tels sont dans leur ensemble les grands traits caractérisant les conditions pédogénétiques ayant affecté la terrasse würmienne de l'Alsace du Sud : un ensemble de formations polycycliques dans lesquelles voisinent les sols paléoclimatiques avec les sols récents.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3019.

(2) E. Bonifay, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 3075.

(3) O. Wittmann, *Z. deutsch. Geol. Ges.*, 95, 1943, fasc. 5-6.

(*Station d'Agronomie, Colmar.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Embryogénie des Renonculacées. Développement de l'embryon chez le* Nigella damascena *L.* Note (*) de Mlle **Ly Thi Ba**, présentée par M. René Souèges.

L'embryon du *Nigella damascena* présente un développement comparable à celui de l'*Isopyrum fumarioides*, par la forme de la tétrade et les destinées des différents étages. Il s'en différencie cependant, parce qu'il correspond à un type de développement régulier et non, comme chez l'*Isopyrum*, à un type irrégulier.

Les Nigelles font partie, avec les *Leptopyrum*, les *Isopyrum*, les *Coptis* et les *Xanthorrhiza*, de ces Helléborées que caractérisent leurs feuilles profondément divisées et leurs fruits dépourvus de becs [1]. Leurs pétales

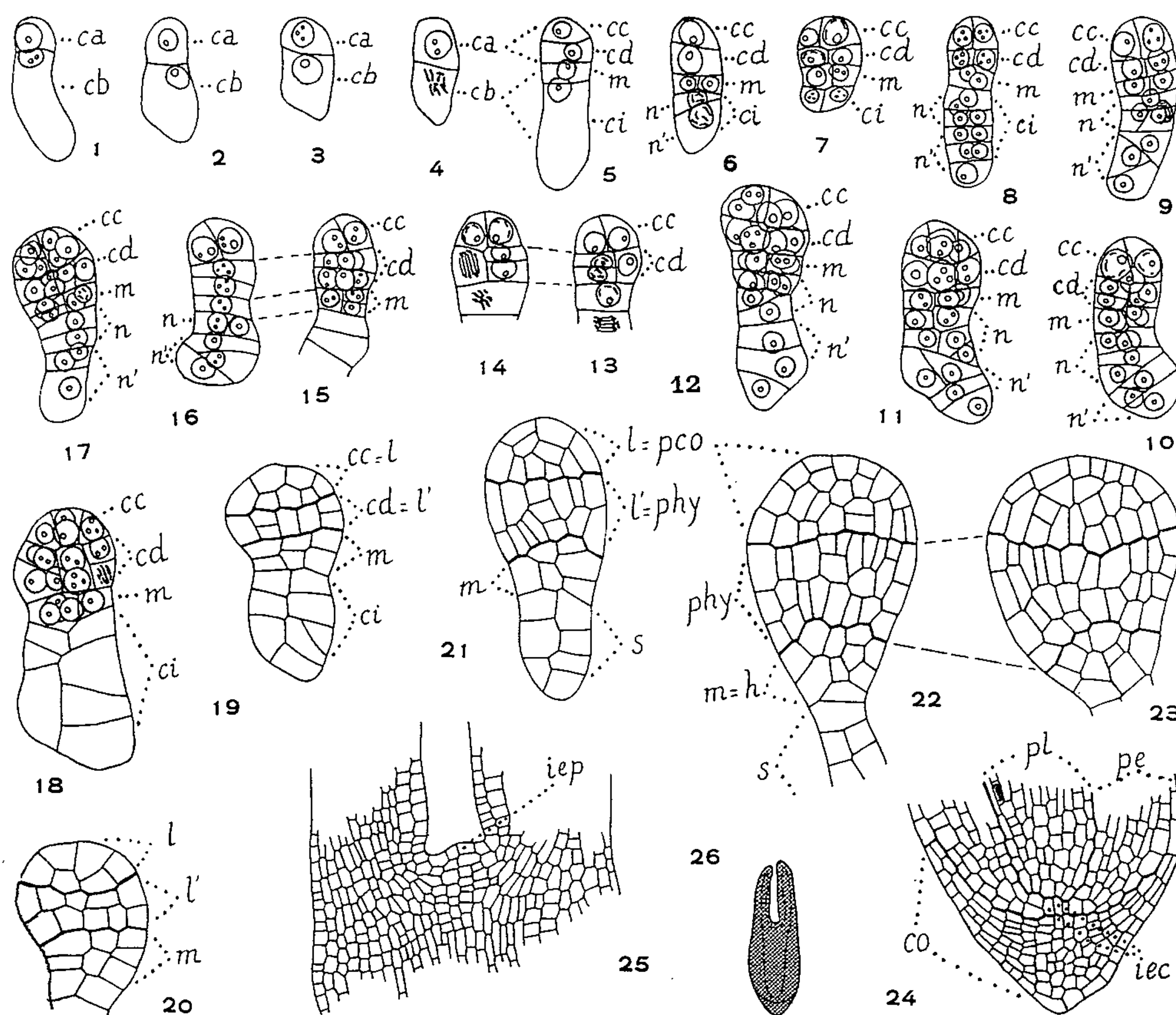


Fig. 1 à 26. — *Nigella damascena* L. — Les principaux termes du développement de l'embryon. *ca* et *cb*, cellules apicale et basale du proembryon bicellulaire; *cc* et *cd*, cellules filles de *ca*; *m* et *ci*, cellules filles de *cb*; *n* et *n'*, cellules filles de *ci*; *l*, cellules issues de *cc* et qui engendrent la partie cotylée; *l'*, cellules issues de *cd* et qui engendrent la partie hypocotylée; *pco*, partie cotylée; *phy*, partie hypocotylée; *h*, massif hypophysaire issu de *m*; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *co*, coiffe; *iec*, initiales de l'écorce au sommet de la racine; *iep*, initiales de l'épiderme de la tige; *s*, suspenseur. Les figures 13 et 14 représentent deux coupes voisines d'un même proembryon. Il en est de même pour les figures 15 et 16, également pour 22 et 23. En 26, schéma de l'embryon dont les détails sont représentés en 24 et 25. (G × 210; 14 pour 26; 110 pour 24 et 25.)

ne sont pas éperonnés, ce qui les sépare des *Aquilegia*, des *Delphinium* et des *Aconitum*. Normalement, leur embryogénie devrait les rapprocher des *Isopyrum* dont elles se distinguent surtout par leurs carpelles qui sont soudés, au moins à la base. Nous nous sommes adressée au *Nigella damascena* L. dont les follicules sont unis entre eux jusqu'au sommet donnant naissance à une capsule globuleuse.

Le proembryon bicellulaire (*fig.* 1 à 4) produit une tétrade de la catégorie C_2 (*fig.* 5). Les quadrants sont disposés en deux étages bicellulaires (*fig.* 7 à 9). Leur cloisonnement vertical engendre deux étages d'octants, *cc* et *cd* (*fig.* 12). Les divisions sont ensuite souvent plus rapides en *cd* qu'en *cc*. En *cc*, les premières cloisons sont habituellement transversales (*fig.* 17) et il se forme deux étages qui, à la suite de divisions diversement orientées (*fig.* 19 à 23), fournissent la partie cotylée. En *cd*, les segmentations sont tout d'abord verticales (*fig.* 17 et 19) ou transversales (*fig.* 13 à 16). Elles assurent en définitive l'édification de la partie hypocotylée (*fig.* 21 à 23). La cellule *m*, fille supérieure de *cb*, est à l'origine d'une hypophyse. La première division est verticale. Les cellules filles prennent une paroi orientée de la même façon (*fig.* 10 et 12), ou transversale (*fig.* 15). Les initiales de l'écorce au sommet radiculaire s'identifient tardivement; mais, en définitive, le sommet de la racine apparaît constitué très régulièrement (*fig.* 24). La cellule *ci*, fille inférieure de *cb*, est inégalement allongée. Quand elle est très courte, ce qui est exceptionnel, elle se divise verticalement (*fig.* 7). Habituellement, les divisions sont transversales et donnent naissance à un suspenseur bien développé. Dans ce cas, au stade des quadrants, la loi des nombres n'est plus respectée, *cb* a déjà fourni environ une dizaine de cellules (*fig.* 8 et 9).

L'embryogénie du *Nigella damascena* est tout à fait comparable à celle de l'*Isopyrum fumarioides* L. ([2]). Dans les deux espèces, la tétrade est en C_2; les destinées des différents étages sont identiques; la loi des nombres, très tôt, ne se trouve pas respectée. Cependant, chez l'*Isopyrum*, l'étage *cd*, très souvent, et l'étage *m*, constamment, prennent une première paroi verticale, tandis que, chez la Nigelle, les deux étages se cloisonnent toujours longitudinalement. Aussi, toutes les formes embryonnaires du *Nigella damascena* appartiennent-elles au troisième groupe de la classification périodique, alors que, chez l'*Isopyrum*, elles se rattachent aux troisième, quatrième et sixième groupes de ce système ([3]).

(*) Séance du 16 avril 1962.

([1]) K. PRANTL, in *Die natürlichen Pflanzenfamilien* de A. ENGLER et K. PRANTL, 3, n° 2, Leipzig, 1891, p. 43.

([2]) LY THI BA, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1603.

([3]) R. SOUÈGES, *La cinématique de la vie*, Flammarion, Paris, 1954, p. 63; *Embryogénie et Classification*, 3e fascicule. Partie spéciale : *Première période du système*, Hermann, Paris, 1948, p. 29.

(*Laboratoire de Botanique générale, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

RADIOBIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de deux applications successives de rayons X sur le développement de tissus de crown-gall de Scorsonère cultivés* in vitro. Note (*) de M. **Robert Jonard**, présentée par M. Roger Gautheret.

La radiosensibilité des tissus est augmentée par une application de rayons X; cette augmentation se traduit par le fait qu'une seconde application provoque une inhibition de la prolifération plus marquée que celle déterminée par la première irradiation.

Des fragments de tissus de crown-gall de Scorsonère (1) ont été irradiés à la dose de 1000 r qui provoque une inhibition de croissance d'environ 50%. (Tube à rayons X de 180 kV et 10 mA, muni d'un filtre en aluminium de 2 mm.)

Au cours des quatre passages suivant cette irradiation (durée de 8 mois), on a noté un rétablissement progressif de l'activité des colonies. Celles-ci furent repiquées pendant deux années; leur croissance ayant recouvré une valeur normale, nous les avons alors soumises à une seconde irradiation (250 kV, 12 mA, avec deux filtrations : 2 mm d'aluminium et 0,3 mm de cuivre; intensité : 100 r/mn).

Tableau I.

Action de deux irradiations successives sur l'accroissement de tissus de crown-gall de Scorsonère cultivés in vitro.

Conditions d'irradiation : doses de rayons X en rœntgens.		Nombre d'explantats.	Poids moyen des explantats au bout de 20 jours de culture.	Poids moyen des explantats au bout de 60 jours de culture.	Croissances	
1re irradiation.	2e irradiation.				en mg.	en % du témoin.
0	0	24	1 050	4 269	3 219	100
0	500	12	989	3 814	2 825	87
0	1 000	12	926	3 256	2 330	72
0	1 500	12	977	2 498	1 521	47
0	2 000	12	1 036	2 347	1 311	43
1 000	0	24	1 024	4 360	3 336	100
»	500	12	1 013	3 610	2 597	78
»	1 000	12	985	2 612	1 627	49
»	1 500	12	1 027	2 703	1 676	50
»	2 000	12	1 142	2 580	1 338	40

Au moment de l'irradiation, les poids moyens étaient sensiblement les mêmes pour les témoins (996 mg) et pour les cultures ayant reçu au préalable une première irradiation (1038 mg).

Des colonies témoins qui n'avaient pas été traitées au cours de l'expérience précédente ont été irradiées au même moment, subissant ainsi une première irradiation. Au bout de 40 jours, nous avons évalué la croissance des témoins irradiés une seule fois et des colonies ayant subi deux applications de rayons X. Le tableau I résume les résultats obtenus.

Son examen permet de constater que les cultures ayant subi une première irradiation avaient manifesté une inhibition très nette de leur développement après une seconde application de 500 r et surtout de 1000 r; lorsque la dose était de l'ordre de 1 500 et 2 000 r, on n'observait aucune différence entre les colonies ayant été soumises ou non à une irradiation préalable.

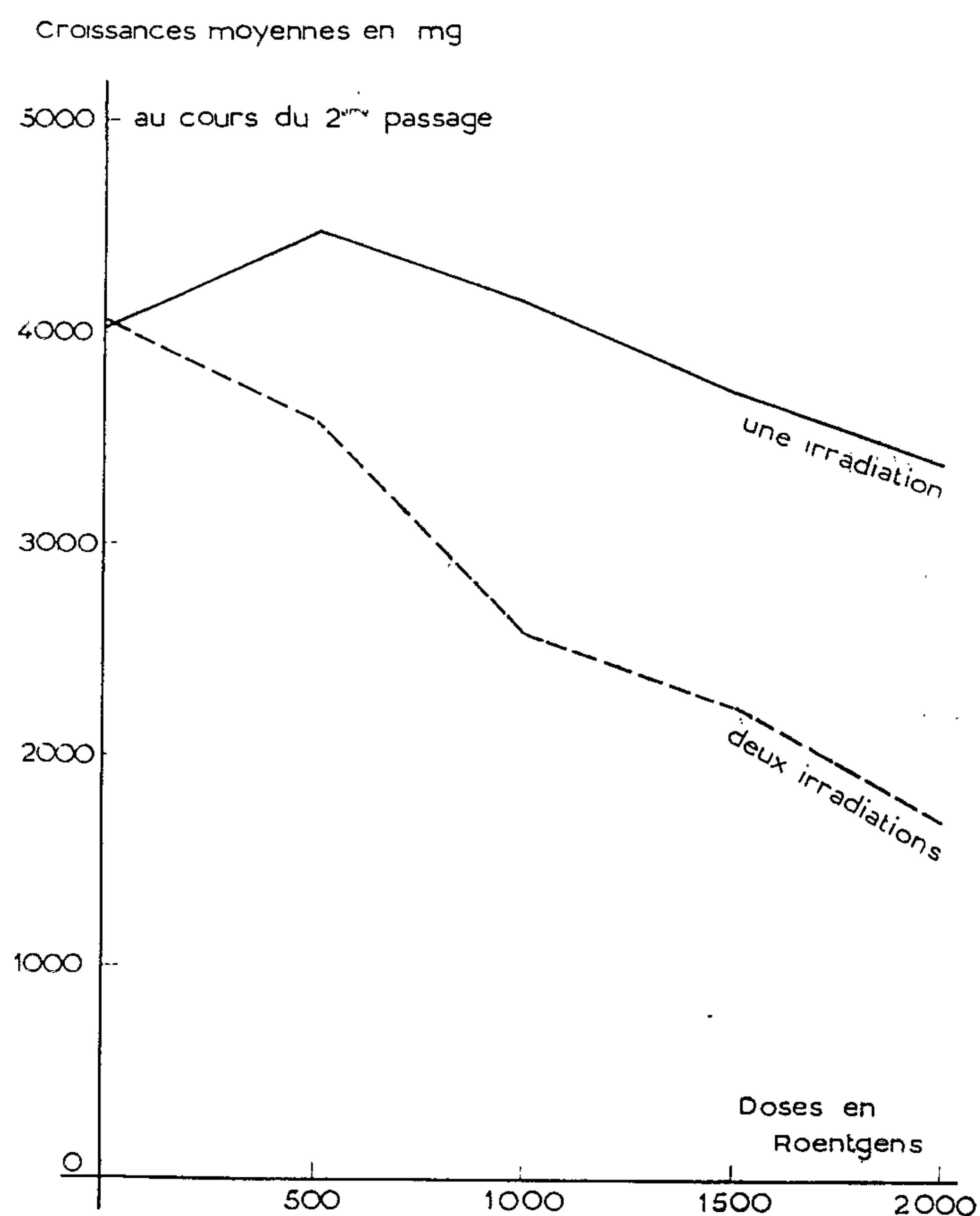


Fig. 1. — Croissance de colonies ayant subi une (courbe en traits pleins) ou deux applications (courbe en pointillés) de rayons X.

Ces courbes correspondent au second passage ayant suivi l'irradiation la plus récente (première ou seconde). On a porté en abscisse les doses utilisées au cours de cette irradiation; la première irradiation dans le cas des colonies en ayant subi deux, avait été de l'ordre de 1000 r.

Nous avons complété cette expérience en étudiant le comportement des tissus repiqués après la seconde irradiation et celui des tissus correspondants n'ayant reçu qu'une seule application de rayons X.

L'examen de la figure 1 qui résume les résultats de cet essai complémentaire permet de constater que la réduction de croissance provoquée par la seconde irradiation se maintient au second passage.

En poursuivant le repiquage des cultures, nous avons constaté comme nous l'avons déjà montré [1] que le régime de croissance des colonies

n'ayant subi qu'une irradiation se rétablit mieux que celui des tissus ayant reçu deux applications de rayons X. Cet effet plus durable d'une seconde irradiation s'observe même pour une dose de 2 000 r qui n'avait provoqué, 40 jours après irradiation, aucun supplément d'inhibition par rapport aux témoins n'ayant subi aucune irradiation préalable (*cf.* le tableau I et la figure 2).

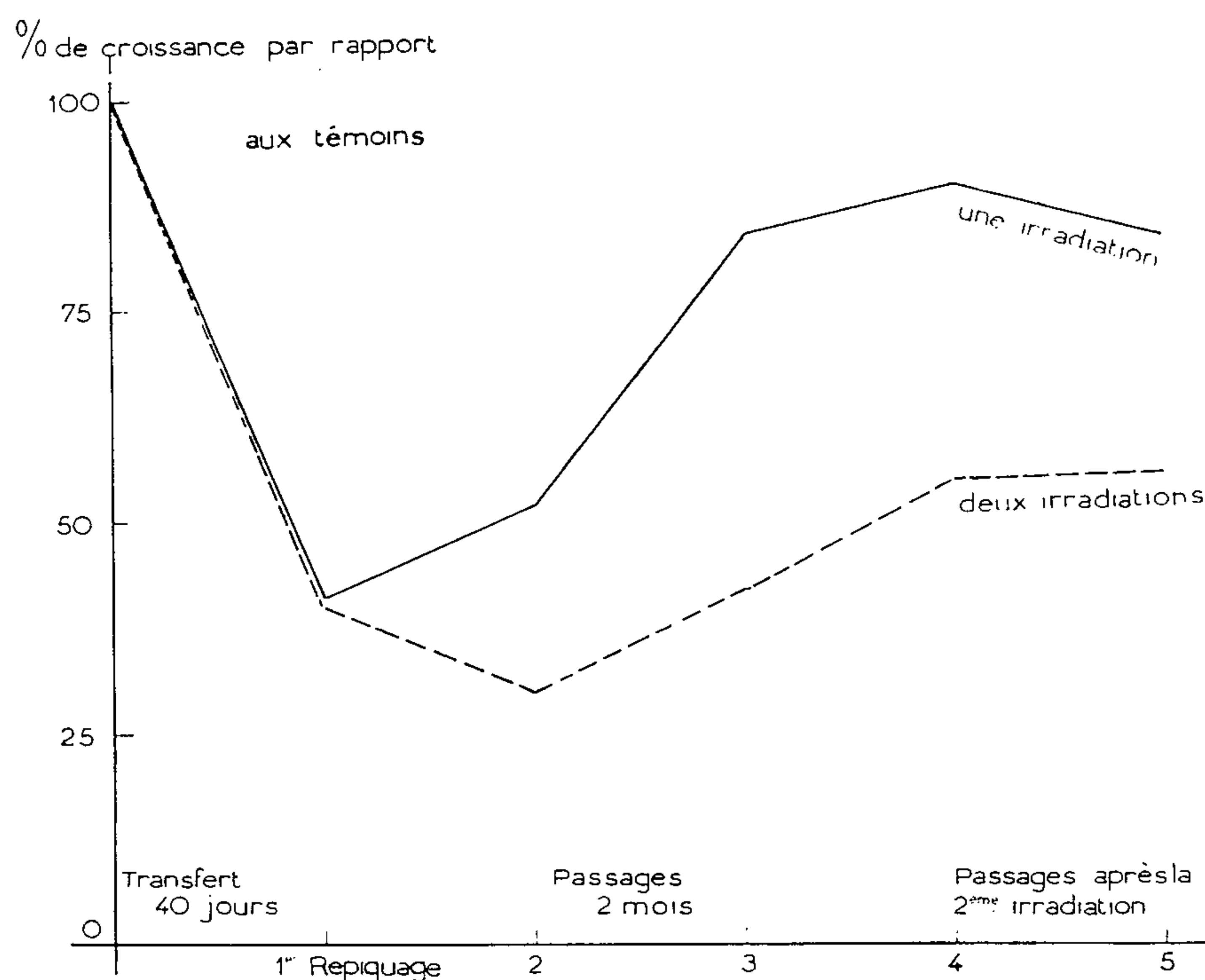


Fig. 2. — Accroissements comparés de tissus de crown-gall de Scorsonère ayant reçu successivement 1000 r, puis 2 000 r (courbe en pointillés) ou une seule application de 2 000 r (courbe en traits pleins).

En conclusion, des tissus de crown-gall de Scorsonère ayant subi une irradiation de 1000 r de rayons X recouvrent progressivement leur régime primitif de prolifération, mais ils manifestent une sensibilité accrue à l'égard des rayons X. Les tissus de crown-gall se comportent à cet égard comme les tissus normaux de Scorsonère (2).

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) R. Jonard, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2807.

(2) R. Jonard, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3637.

ZOOLOGIE. — *Sur l'orientation du déplacement de* Hemicycliophora paradoxa *dans le sol.* Note (*) de M. **Michel Luc**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Les substances émises par le système radiculaire du mil (*Pennisetum thyphoides*) dans le sol provoquent un déplacement orienté, une attraction, du Nématode *Hemicycliophora paradoxa* et non simplement une activation de ses mouvements.

La concentration des Nématodes phytoparasites dans la rhizosphère de leur plante hôte a suscité deux interprétations; d'après l'une ([1]), les substances émises par les racines activent simplement les mouvements des Nématodes dans le sol accroissant ainsi les chances de rencontre avec les racines, des facteurs trophiques intervenant dans une deuxième phase pour les maintenir au contact; d'après l'autre ([2]) ces substances sont réellement attractives et orientent dans le sol le déplacement des nématodes parasites en direction des racines.

La plupart des observations et expériences faites à ce jour sur ce sujet pouvaient indifféremment s'interpréter suivant l'une ou l'autre théorie.

L'expérience suivante a été montée afin de vérifier si l'action des substances radiculaires sur le Nématode était simplement activante ou attractive.

Dans un travail antérieur ([3]), nous avons mis en évidence l'influence positive résiduelle dans le sol des substances émises par le système radiculaire du mil (*Pennisetum typhoides*) sur le déplacement de *Hemicycliophora paradoxa* Luc, Nématode ecto-parasite de cette plante. Ceci permet de reconnaître les déplacements hors de la présence de la plante.

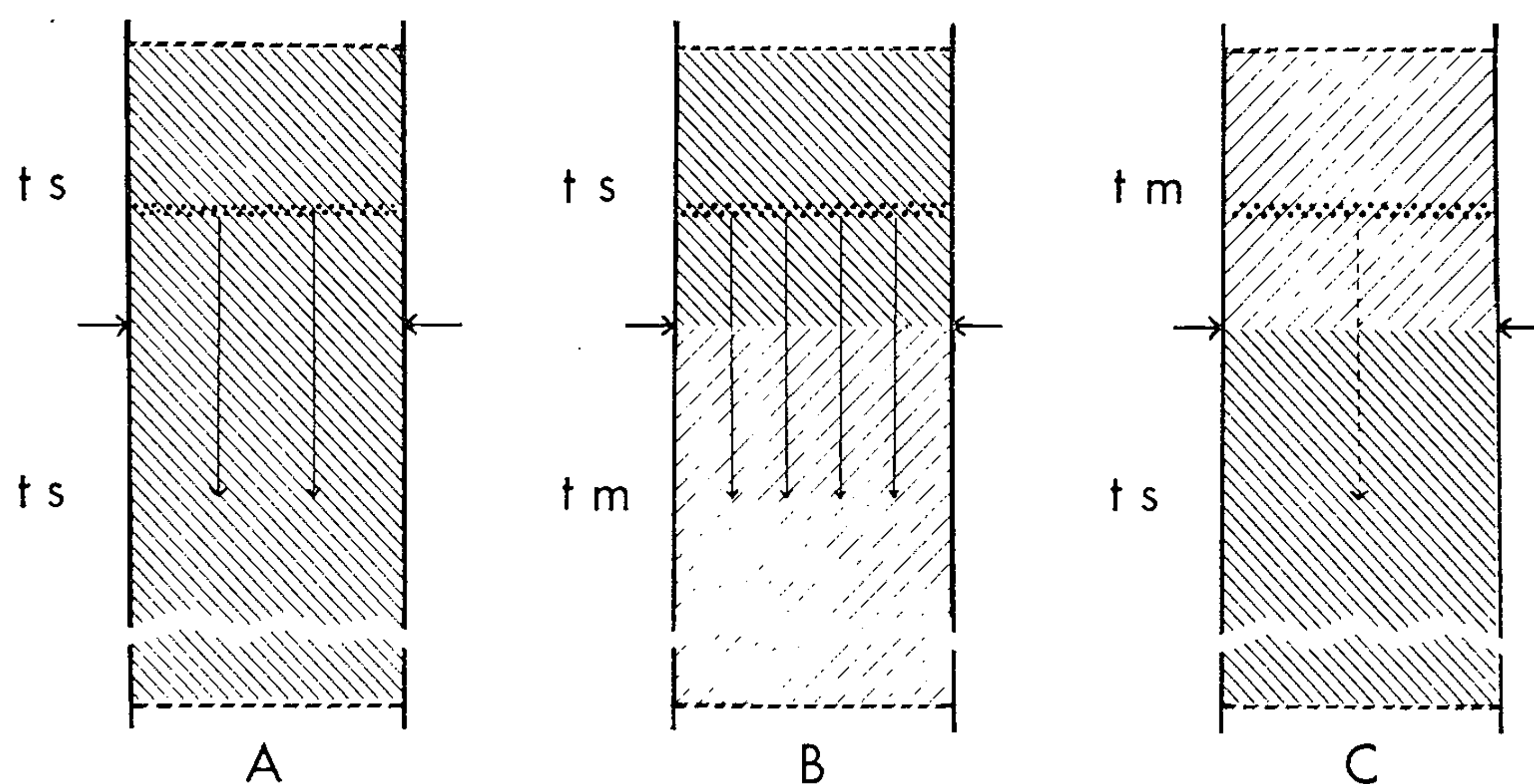
Comme dans les expériences précédentes ([3]) deux types de terre sont utilisés : de la terre stérilisée simple (t. s.) et de la terre stérilisée sur laquelle a été cultivé du mil pendant deux mois, appelée « terre de mil » (t. m.). La terre est disposée dans des tubes verticaux de « plexiglás » de 15 cm de haut et de 5 cm de diamètre, fermés par une toile de bronze de 250 m/i permettant l'aération; une humidité constante ($\pm$ 7 %) y est entretenue. Les tubes sont remplis de terre jusqu'à 3 cm du bord supérieur, puis on dispose à ce niveau une suspension d'environ 5 000 individus de *H. paradoxa* dans 4 ml d'eau, laquelle est ensuite recouverte de 3 cm de terre. Suivant l'expérience le tube contient un seul type de terre ou deux types, l'un sur 10 cm à partir de la base, l'autre sur les 5 cm supérieurs; un dispositif permet de fractionner la colonne de terre au niveau de séparation. Le déplacement des Nématodes intéresse donc 2 cm; des expériences préliminaires ont montré qu'il s'agissait de la distance optimale eu égard à la durée de l'expérience (5 jours).

Trois formules de colonnes de terre furent utilisées :

A. Terre stérilisée du haut en bas.

B. Terre stérilisée en haut, terre de mil en bas.

C. Terre de mil en haut, terre stérilisée en bas.



Le taux de déplacement dans trois séries de quatre répétitions furent les suivants; ce taux est le nombre de Nématodes ayant émigré dans la fraction inférieure de la colonne exprimé en pourcentage du nombre total de Nématodes de la colonne à la fin de l'expérience.

Première série.

					Moyenne.
Colonnes A........	13,4	16,8	15,5	16,4	15,5
» B........	33,8	30,1	34,0	37,8	33,9
» C........	0,3	0,1	1,0	0,5	0,4

Deuxième série.

Colonnes A........	11,3	12,5	13,3	13,7	12,7
» B........	28,7	27,9	27,6	30,4	28,6
» C........	2,3	2,8	3,3	3,0	2,8

Troisième série.

Colonnes A........	26,3	30,9	27,5	27,2	27,9
» B........	58,2	50,0	55,6	59,5	55,8
» C.......	2,56	3,06	1,36	1,69	2,1

Les différences entre la troisième et les deux premières proviennent de ce qu'un type de terre légèrement différent a été employé pour celle-ci. L'influence de la granulométrie du sol sur le déplacement des Nématodes est en effet connue (1).

Ainsi d'une population placée dans un tube contenant uniquement de la terre stérilisée (colonnes A) un certain nombre de Nématodes se déplace

vers le bas; cette migration due aux mouvements propres des Nématodes est certainement facilitée par la percolation de l'eau les ayant contenus primitivement en suspension. Lorsque la population est placée dans de la terre stérilisée elle-même située au-dessus de terre de mil (colonnes B) le taux de déplacement vers le bas est beaucoup plus élevé (le double environ), cela dû à la diffusion des substances contenues dans la terre de mil; on ne peut décider ici s'il s'agit d'une simple activation des mouvements propres ou d'une attraction.

Mais dans le troisième cas (colonnes C), où les Nématodes sont placés dans de la terre de mil elle-même située au-dessus de terre stérilisée, le taux de déplacement est extrêmement faible. S'il y avait simple activation des mouvements, il devrait être au contraire plus élevé que dans le cas des colonnes A. Par contre, si l'on admet une attraction, il est normal que très peu de Nématodes, malgré la percolation, émigrent hors de la zone contenant les substances attractives.

On pourrait, paradoxalement, interpréter ces résultats par la présence dans la terre de mil de substances inhibant le déplacement des Nématodes. Des substances semblables ont en effet été mises en évidence (5) dans le sol. Dans ce cas, les résultats obtenus dans les colonnes C s'expliquent d'eux-mêmes : inactivation donc migration extrêmement faible; pour les colonnes B il y aurait descente de Nématodes dans la terre de mil grâce aux mouvements propres et là accumulation par inactivation des mouvements. Pour infirmer cette hypothèse, il faut citer les résultats enregistrés dans un travail antérieur (3). Dans des conditions expérimentales un peu différentes, le taux de déplacement vers le bas d'une population de *H. paradoxa* homogènement répartie dans de la terre de mil était, en moyenne, de 1,5 % si cette terre de mil était placée au-dessus de terre stérilisée, mais de 14,5 % si elle était placée au-dessus de terre de mil. La terre de mil n'inhibe donc pas les mouvements du Nématode, bien au contraire.

En conclusion, nous pensons avoir mis en évidence au cours de ces expériences le fait que les substances résiduelles émises dans le sol par le système radiculaire du mil exerçent une attraction sur le Nématode *Hecymicliophora paradoxa* et non pas simplement une activation de ses mouvements.

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) H. KUHN, *Nematologica*, 4, 1959, p. 165-171.
(2) B. WEISCHER, *Nematologica*, 4, 1959, p. 172-186.
(3) M. LUC, *Nematologica*, 6, 1961, p. 95-106.
(4) H. R. WALLACE, *Ann. appl. Biol.*, 46, 1958, p. 74-85.
(5) J. W. SEINHORST, *Tijdschr. Plziekt.*, 56, 1950, p. 289-349.

(*Office de la Recherche Scientifique et Technique d'Outre-Mer, Laboratoire de Nématologie, Abidjan, Côte-d'Ivoire.*)

ZOOLOGIE. — *L'action du froid sur l'entrée en diapause chez la nymphe de* Diparopsis watersi *R.* (Lep. agrotidae). Note (*) de M. **Pierre François Galichet**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'observation du développement de *Diparopsis watersi* dans les conditions naturelles a conduit certains auteurs à admettre l'existence de races univoltines et de race multivoltines dans cette espèce. Ce dernier cas serait le plus fréquent. Il a été signalé au Tchad, au Nigéria, par Golding, Geering et Baillie (1954), et au Soudan par Tunstall (1958).

Au Tchad, dans les conditions naturelles, les nymphes des premières générations se développent sans entrer en diapause. Celle-ci apparaît chez certaines nymphes formées au mois de novembre et la proportion de nymphes entrant en diapause croît progressivement au cours du mois suivant. Mais alors qu'au Nigéria, d'après Geering et Baillie, la totalité des nymphes formées après le 15 novembre, subit la diapause, une partie d'entre elles se développe toujours sans diapause au Tchad et au Soudan.

Pearson a résumé en 1958 les connaissances acquises sur les deux espèces voisines *D. watersi* et *D. castanea* et a longuement discuté la question de la diapause. D'après cet auteur, il faudrait envisager l'action combinée de deux ou de plusieurs facteurs, parmi lesquels il cite les basses températures et la photopériode et suggère que l'action de ces facteurs puisse intéresser deux générations successives.

Dans sa zone de dispersion qui est constituée par la ceinture cotonnière comprise entre les régions présahélienne au Nord et équatoriale au Sud, le climat rencontré par *D. watersi* est caractérisé par des températures estivales assez élevées avec de faibles écarts journaliers, ces écarts augmentant à l'approche de l'hiver par élévation des maximums et surtout abaissement des minimums.

Dans la République du Tchad, à Tikem, où les températures minimales, sont supérieures à 21°C de juin à octobre, mais s'abaissent au-dessous de 18°C à partir de novembre, les premières entrées en diapause sont observées à ce moment.

Au Nyassaland, Pearson et Mitchell en 1945 ont montré que la formation de nymphes en diapause chez l'espèce *D. castanea* est associée à un développement larvaire effectué à des températures minimales inférieures à 20° à l'intérieur de la capsule du cotonnier et une variation journalière supérieure à 20°C.

L'action de la température sur l'entrée en diapause de *D. watersi* a été étudiée au laboratoire à Tikem (Tchad). On a tenu compte, au cours de l'expérimentation, des antécédents parentaux des sujets en ce qui concerne la nymphose et l'on s'est efforcé de garder constants d'autres facteurs tels que la photopériode et la sécrétion soyeuse.

Nous sommes parti, dans nos élevages, de larves du 5e âge récoltées en plein champ en novembre, décembre et janvier et mises à nymphoser en laboratoire. Les femelles qui en sont issues, après nymphose sans diapause, ont été fécondées par des mâles de même origine et leur descendance a servi aux essais.

Nous avons fait agir des températures basses pendant la période nocturne, alternant avec des températures plus élevées pendant le jour. Les températures nocturnes sont comprises entre 13 et 18°C et les températures diurnes entre 28 et 30°C. La durée d'éclairement est de 11 h. La nymphose s'effectue en terre, donc après sécrétion de soie par la larve.

Cette alternance de température est subie, soit par les adultes parents, soit par les œufs, soit par les larves. Les résultats obtenus sont les suivants :

	Nombre total de nymphes.	Sans diapause.	En diapause.
1. Pas d'action du froid	57	57	0 %
2. Action du froid sur les parents	29	27	6
3. » » » œufs	32	28	12
4. » » » larves	37	29	22
5. » » » œufs et larves	34	9	74

Il est donc possible d'induire la diapause chez *D. watersi* en soumettant à l'action de températures inférieures à 18°C, les œufs et les larves issus de parents se développant sans diapause. Cette température de 18° est donnée à titre indicatif, les conditions dans lesquelles nous travaillons ne nous permettant pas de la contrôler d'une façon très précise.

L'action du froid sur les parents est à éliminer comme facteur de diapause. Mais le fait que la plus grande proportion de nymphes en diapause ait été obtenue après action de froid sur les œufs et sur les larves successivement permet de comprendre que, dans la nature, la proportion de nymphes en diapause soit la plus forte au milieu (décembre) ou à la fin (janvier) de la période froide, qu'à son début (novembre).

L'intervention de la température dans les phénomènes de diapause est ainsi mise en évidence au laboratoire. Elle n'exclut pas l'action d'autres facteurs, telle la photopériode. Elle n'exclut pas non plus l'existence de races uni- ou multivoltines que d'aucuns ont constatées. Elle n'en est pas moins en accord avec les observations réalisées par différents chercheurs dans les conditions naturelles de la zone cotonnière africaine située au Nord de l'Équateur.

(*) Séance du 16 avril 1962.

(*I. R. C. T. Station de Tikem, République du Tchad.*)

HISTOLOGIE INFRASTRUCTURALE. — *Sur la bifluorescence du tissu osseux traité par les tétracyclines.* Note (*) de M. **Charles-Albert Baud** et Mlle **Dominique-Hélène Dupont**, transmise par M. Albert Policard.

La substance osseuse traitée par les tétracyclines présente une bifluorescence, prouvant que les molécules de ces fluorochromes y sont fixées avec une orientation régulière.

Les os qui ont été traités par les tétracyclines montrent, lorsqu'ils sont examinés en lumière ultraviolette, une fluorescence jaune (1) semblable à celle que présentent les tétracyclines elles-mêmes lorsqu'elles sont excitées par l'ultraviolet. Ces substances fluorescentes sont liées au calcium de l'os, soit directement au constituant inorganique, soit à la fraction organique par l'intermédiaire d'ions calcium (2). Les tétracyclines ont, en effet, la propriété de former des composés chélatés avec les cations métalliques (3).

Il nous a paru intéressant d'étudier si cette lumière de fluorescence était polarisée, ayant observé que les cristaux des diverses tétracyclines sont bifluorescents. La constatation de ce phénomène permet en effet de préciser, à l'échelle des structures inframicroscopiques, l'orientation des molécules ou des particules de fluorochromes par rapport aux composants des tissus biologiques (4). De telles observations ont été effectuées antérieurement, avec divers colorants, sur les membranes végétales cellulosiques ou cutinisées (5), les gaines de myéline des fibres nerveuses (6), les plumes des oiseaux (7) et les prismes de l'émail dentaire (8).

Nos observations ont été faites sur les apophyses épineuses de vertèbres de *Solea vulgaris*, dont la texture submicroscopique est très régulièrement orientée. Des coupes longitudinales d'environ 7 μ d'épaisseur ont été faites au microtome à congélation, sans fixation ni décalcification préalables. Les coupes ont été ensuite colorées pendant quelques minutes ou quelques heures dans du chlorhydrate de tétracycline, de chlortétracycline ou de déméthylchlortétracycline à 0,1-0,2 % dans une solution saline physiologique, puis montées dans une résine synthétique non fluorescente (Fluormount). Les préparations ont été étudiées au microscope à fluorescence; la source de rayonnement était constituée par une lampe à vapeur de mercure à ultra-haute pression dont la raie à 3 660 Å était isolée au moyen de filtres « UG2 et BG 12 de Schott ». La lumière de fluorescence a été observée à travers un filtre « 41/65 de Zeiss » arrêtant l'ultraviolet, et un nicol analyseur ou un oculaire dichroscopique.

La lumière de fluorescence émise par le tissu osseux traité par les tétracyclines est linéairement polarisée. Ce phénomène est observable avec les trois tétracyclines employées, et particulièrement net avec le chlorhydrate de tétracycline. La lumière vibrant parallèlement à la direction de l'allon-

gement de l'os est plus intense que celle qui vibre dans la direction perpendiculaire. Comme c'est le cas pour les prismes de l'émail dentaire colorés par la primuline, le sulfate de berbérine ou l'orangé d'acridine [8], le phénomène de la bifluorescence n'est observable que si la coupe est très mince; dans les préparations épaisses en effet, il y a toujours une certaine irrégularité de l'ultrastructure, et les constituants submicroscopiques n'ont pas la disposition rigoureusement parallèle qui serait nécessaire pour une parfaite orientation de la vibration lumineuse linéairement polarisée.

La constatation de cette bifluorescence permet de conclure que les molécules des tétracyclines fixées à la substance osseuse sont disposées parallèlement entre elles et orientées régulièrement par rapport à la texture inframicroscopique de l'os.

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) R. A. MILCH, D. P. RALL et J. E. TOBIE, *J. natl. Cancer Inst.*, 19, 1957, p. 87-93; R. A. MILCH, D. P. RALL et J. E. TOBIE, *J. Bone Joint Surg.*, 40 A, 1958, p. 897-910.

(2) E. D. TITUS, T. L. LOO et D. P. RALL, *Antibiotics Ann.*, 5, 1957-1958, p. 949-953.

(3) A. E. OXFORD, *Nature*, 172, 1953, p. 395-396; E. D. WEINBERG, *Bacteriol. Rev.*, 21, 1957, p. 46-68.

(4) CH.-A. BAUD, *Bull. Soc. Linn. Lyon*, 16, 1947, p. 216-217.

(5) H. ZIEGENSPECK, *Kolloid-Z.*, 106, 1944, p. 62-64; *Mikroskopie*, suppl. 1, 1949, p. 71-85.

(6) J.-H. SCHARF, *Mikroskopie*, 11, 1956, p. 261-319 et 349-397.

(7) W. J. SCHMIDT, *Z. Zellforschg.*, 55, 1961, p. 469-485.

(8) W. J. SCHMIDT, *D. zahnärztl. Zschr.*, 16, 1961, p. 1128-1132.

(*Institut de Morphologie, École de Médecine, Genève.*)

BIOLOGIE. — *La culture* in vitro *des Ciliés commensaux du rumen du Mouton*. Note (*) de MM. **Robert Gaumont** et **Pierre Raynaud**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les Ciliés commensaux qu'on trouve en grand nombre dans la panse des Ruminants vivent dans des conditions physiques tout à fait particulières : anaérobiose stricte, salinité et pH définis, milieu liquide et solide en constante fermentation. Ils sont parfaitement adaptés à ces conditions puisqu'ils prolifèrent activement dans ce milieu et qu'ils sont, d'autre part, incapables de poursuivre une vie libre. Cependant, si de très nombreuses publications sont consacrées à la Systématique de ces Ciliés, un très petit nombre de chercheurs seulement ont essayé la culture *in vitro* des Ciliés du rumen, seule méthode permettant de déterminer leur rôle, encore mal connu dans la digestion des aliments du Ruminant.

En 1934, Westphal [1] avait fait une première tentative; mais c'est Hungate qui, en 1942 [2], mit au point une méthode de base permettant d'obtenir la survie et même la culture de ces Protozoaires.

Nous avons refait les expériences de Hungate en essayant d'y ajouter des données nouvelles. Tous nos travaux ont porté sur les Ciliés du rumen du Mouton.

1. Prélèvement des Ciliés. — Le contenu de la panse était prélevé directement sur une brebis vivante que l'un de nous (P. Raynaud) avait préparée spécialement en la munissant d'une fistule permanente en matière plastique placée sur l'animal selon la méthode originale de P. Raynaud et M. Brunaud [3]. Nous avions ainsi continuellement à notre disposition des souches de Ciliés qui, prélevés au laboratoire même pouvaient être mis en culture immédiatement.

2. Conditions de culture. — 1° *Principe*. — Les Ciliés sont maintenus en anaérobiose à la température constante de + 37 à + 39°C. Le milieu de culture consiste en une solution isotonique de sels minéraux à laquelle sont ajoutées de petites quantités de matières organiques diverses desséchées et broyées.

2° *Mode opératoire*. — Comme milieu de base, nous avons toujours utilisé le milieu minéral de Hungate, c'est-à-dire la solution suivante : $NaHCO_3$, 0,1; KH_2PO_4, 0,1; $MgSO_4$, 0,01; $CaCl_2$, 0,01; NaCl, 0,6; eau ordinaire, 100. Ce milieu minéral est débarrassé de son oxygène en faisant barboter pendant 15 mn soit de l'azote, soit un mélange de 95 % d'azote et de 5 % de CO_2. Puis le milieu minéral est réparti à raison de 10 ml dans des tubes à essai dans lesquels ont été déposées au préalable les matières organiques. L'ensemencement en Ciliés est obtenu en introduisant une grosse

goutte de liquide du rumen fraîchement prélevé. Enfin le tube est rempli de gaz et hermétiquement fermé par un bouchon de caoutchouc. La culture est maintenue au bain-marie, à l'obscurité, à + 38°C environ.

3° *Les corps organiques nécessaires à la culture.* — La réussite de la culture dépend, avant tout, des corps organiques qui sont introduits dans le milieu. Hungate, après avoir ajouté sans succès à son milieu minéral du sulfate d'ammonium, de l'extrait de bœuf, de la peptone, a utilisé des herbes (Graminées) desséchées et broyées et de la cellulose en poudre. Au cours de nos expériences, nous avons utilisé, successivement ou en mélange, les matières organiques suivantes : des poudres de Graminées diverses desséchées et broyées, de l'amidon sous forme variée, enfin de la cellulose en mélange avec l'amidon.

a. Les poudres de Graminées : Hungate avait employé principalement : *Bromus catharticus* et *Lolium italicum*. Nous avons desséché et broyé bien d'autres Graminées : des herbes comme *Poa annua*, *Dactylis glomerata*, *Bromus tectorum*, mais aussi de jeunes plants de Céréales cultivées : *Blé*, *Orge*, *Avoine*, ainsi que de la *paille d'avoine*.

Lorsque ces poudres sont ajoutées seules au milieu minéral, au taux de 0,04 ou de 0,08 %, les Ciliés Oligotriches survivent pendant 3 ou 4 jours, mais ils décroissent en nombre et disparaissent presque tous le 5ᵉ jour quelle que soit la Graminée utilisée.

b. L'amidon : Nous avons utilisé l'amidon sous forme d'amidon de riz, de graines broyées de Blé, d'Orge ou d'Avoine, ou encore sous forme de farine de Maïs.

L'amidon, sous une forme quelconque, ne doit pas être employé à un taux supérieur à 0,04 %. En effet, l'adjonction de ce corps en trop grande quantité au milieu minéral provoque le développement d'une flore bactérienne qui ne tarde pas à être toxique pour les Protozoaires. Mais, employé au taux maximal de 0,04 %, l'amidon détermine une croissance extrêmement active de la population. *On peut notamment être assuré de trouver, après* 24 h, *un grand nombre de Ciliés en division dans les tubes de culture* (*Diplodinium* et *Ophryoscolex* surtout). Mais la population décroît très vite et disparaît (4ᵉ jour) si l'on ne renouvelle pas le milieu. Des résultats identiques ont été trouvés en utilisant des mélanges d'herbes et d'amidon (*Poa* : 0,03 % + grain de Blé écrasé : 0,01 %).

c. Cellulose et amidon : Dans tous les cas précédents, le maintien de la culture reste très délicat et, même en effectuant des repiquages, nous n'avons obtenu, en fait, qu'une survie plus ou moins longue. Cependant, en abandonnant les broyats d'herbes, préconisés par Hungate, nous avons pu obtenir un milieu qui présentait le double avantage d'être à la fois plus synthétique et de permettre la véritable culture de certains Ciliés. Pour cela, nous avons ajouté au milieu minéral un mélange d'amidon sous forme de grain de Blé écrasé (0,02 %) et de cellulose sous forme de languettes de papier filtre (0,05 % ou plus).

En utilisant ce mélange, on obtient après 24 h la crise de divisions classiques, puis vers le 4e jour, on observe une décroissance de la population, mais il suffit alors de renouveler le milieu minéral et d'ajouter une nouvelle dose d'amidon et de papier filtre pour obtenir des divisions et pour assister à une nouvelle augmentation de la population. En renouvelant ainsi très fréquemment le milieu minéral et en ajoutant de l'amidon et de la cellulose tous les trois jours environ, la culture se maintient et la population reste dense et vigoureuse (*Entodinium* et *Diplodinium*). On observe notamment des divisions plus ou moins nombreuses 24 h après chaque adjonction d'une nouvelle dose d'amidon.

Ce mode de culture nous a, en outre, permis de mieux observer le comportement des Ciliés. En effet, par observation directe à la loupe binoculaire, on peut voir très facilement les gros *Diplodinium* s'attaquer vigoureusement aux languettes de papier filtre qu'ils dilacèrent avec leurs couronnes ciliaires. Leur action sur la cellulose semble d'ailleurs particulièrement importante car les languettes de papier filtre sont fortement entamées dès le 3e jour après leur introduction dans le tube de culture et elles sont complètement dilacérées le 5e jour.

3. Conclusions. — De ces premières expériences on peut retenir trois points essentiels :

1° La possibilité d'obtenir la culture *in vitro* des Ciliés commensaux de la panse des Ruminants en employant seulement une solution minérale isotonique (solution de Hungate), de l'amidon et de la cellulose sous forme de papier filtre.

2° Le rôle de l'amidon dans ce milieu est déterminant puisque cette substance a *toujours* provoqué, après 24 h, la division des Ciliés Entodiniomorybes (*Diplodinium*, *Ophryoscolex*).

3° Les Ciliés attaquent activement les languettes de papier filtre qu'ils finissent par dilacérer complètement. Ces expériences nous permettent donc déjà de mettre en évidence *l'importance du rôle mécanique des Ciliés dans la fragmentation des particules solides de cellulose.*

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) *Z. Parasitenk.*, 7, 1934, p. 71-117.

(2) *Biol. Bull.*, 83, 1942, p. 303-319 et 84, 1943, p. 157-163.

(3) P. Raynaud, *Thèse Sc.*, Toulouse, 1959, p. 49-52.

(*Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Reims* et *Institut de Physiologie de la Faculté des Sciences de Toulouse.*)

BIOLOGIE. — *Aspects génétiques du problème de la mélanisation chez les* Chrysocarabus *Thoms. (Coléopt. Carab.).* Note (*) de M. **Clément Puisségur**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Chez les *Chrysocarabus* étudiés, la coloration des mélanisants se transmet héréditairement suivant deux modes, cumulés chez *Chrysocarabus auronitens* Fabr. Les couleurs métalliques de ces Insectes sont, d'autre part, à déterminisme *polyfactoriel.*

1. Les deux modes de transmission héréditaire de la coloration :

A. *Récessivité absolue :* Hybrides F 1 ressemblant au parent non mélanisant.

1° *Holomélanisation* ([1]). — ♀ *Chrysoc. auronitens* subsp. *cupreonitens* Chevr. (mélanisante) × ♂ *Chrysoc. auronitens* subsp. *auronitens* Fabr.

Couleur des géniteurs : ♀, tête, pronotum et élytres bleus foncés; ♂, tête et pronotum rouges cuivrés, élytres dorés à reflets verts.

Dix métis F 1 obtenus (6 ♀, 4 ♂), tous identiques entre eux et exactement semblables pour la couleur à *auronitens auronitens.*

2° *Hémimélanisation.* — ♀ *Chrysoc. auronitens* subsp. *auronitens* Fabr. × ♂ *Chrysoc. auronitens* subsp. *auronitens* mutation *letacqui* Ant. (hémimélanisant).

Ce mutant *letacqui* a ses élytres noir violacé, mais sa tête et son pronotum gardent leur couleur typique rouge cuivrée.

Deux métis F 1 (♂) obtenus, à aspect d'*auronitens auronitens.*

B. *Absence de dominance :* Hybrides F 1 intermédiaires entre les parents.

1° *Chrysocarabus lineatus* Dej. — Ce cas a été étudié en détail dans une publication encore sous presse ([2]). Rappelons-en l'essentiel : ♀ *Chrysoc. lineatus* subsp. *lineatus* mutation *fuliginosus* Puiss. (mélanisante) × ♂ *Chrysoc. lineatus* subsp. *lineatus.*

Couleur des géniteurs : ♀ entièrement bronzée noirâtre, un peu plus claire sur les côtés du pronotum et la bordure élytrale. ♂ : tête verte, pronotum vert doré, à bordures partiellement cuivrées, élytres verts dorés bordés de doré.

Quatre métis F 1 obtenus (2 ♀, 2 ♂) de coloration intermédiaire entre celle des géniteurs : entièrement cuivrés rougeâtres, avec le disque du pronotum un peu plus foncé. Trois individus sur quatre rigoureusement semblables entre eux. Le dernier (♀) très légèrement plus clair. On en verra plus loin l'explication génétique probable.

2° *Chrysoc. solieri* Dej. — Les suites d'un nouveau croisement : *solieri* subsp. *clairi* Géh. (mélanisant bleu foncé) × *solieri* subsp. *solieri* (typique vert doré à bordures pourpres), effectué dans les deux sens avec des résultats identiques, sont en complet accord avec celles de mes croisements antérieurs ([3]) : ♀ *solieri* subsp. *liguranus* Breun. × ♂ *solieri* subsp.

bonneti Col. (mélanisant); ♀ *solieri* subsp. *bonneti* (mélanisante) × ♂ *solieri* subsp. *solieri*.

Chez cette espèce, les subsp. mélanisantes se comportent quant au mode de transmission de leur coloration de façon identique vis-à-vis des sous-espèces vertes : les hybrides F 1 sont intermédiaires entre les parents.

3° *Chrysoc. auronitens festivus* Dej. — Cette sous-espèce, très stable de coloration dans la majeure partie de son aire (tête cuivrée, pronotum cuivré rougeâtre, élytres verts), est au contraire très variable dans certaines régions (montagne Noire) où se rencontrent des mélanisants (tête et pronotum violets noirâtres, élytres rouges pourpres foncés) décrits sous le nom de *violaceopurpureus* Barthe.

Le croisement : ♀ typique × ♂ mélanisant a engendré trois métis F 1 (♀). Coloration : tête cuivrée un peu rougeâtre, pronotum pourpré un peu violacé sur le disque, élytres cuivrés. De très petites différences d'intensité de coloration s'observent d'un métis à l'autre. On en verra plus loin les raisons probables.

Chrysoc. lineatus, *solieri* et *auronitens festivus* ont donc en commun la transmission de la couleur suivant l'absence de dominance. Remarquons toutefois la difficulté d'évaluation exacte de ces caractères qualitatifs de coloration, soumis aux incidences des appréciations individuelles. Entre une absence totale de dominance et une dominance très atténuée il est pratiquement impossible de se prononcer.

2. Caractère polyfactoriel de la coloration :

A. *Mise en évidence expérimentale.* — Elle ressort de la suite de mes expériences sur *lineatus* et *solieri*.

1° *Chrysoc. lineatus :* Combinaison des F 1 entre eux : ♀ *lineatus fuliginosus* × ♂ *lineatus lineatus*.

Trois individus F 2 (2 ♀, 1 ♂) obtenus à partir d'un couple F 1. Coloration : ♀ n° 1 identique aux F 1; ♀ n° 2 intermédiaire entre les F 1 et le père des F 1, quoique plus proche de F 1 : tête et élytres cuivrés rougeâtres clairs, pronotum plus foncé; ♂ nigrino légèrement plus foncé que la génitrice des F 1.

2° *Chrysoc. solieri :* rétrocroisement. — ♀ *solieri bonneti* × ♂ *solieri solieri*.

Cinq hybrides F 2 *b* (2 ♀ et 1 ♂ dans un cas, 2 ♀ dans l'autre) obtenus par rétrocroisement des 2 ♀ F 1 avec 2 ♂ *bonneti*. Les cinq Insectes montrent des couleurs particulières, différentes de celles des F 1, de *solieri solieri* et de *solieri bonneti*. Variant plus ou moins d'un individu à l'autre, elles sont intermédiaires entre celles des F 1 et de *solieri bonneti*.

L'apparition à la F 2, aussi bien chez *lineatus* que chez *solieri*, de couleurs nouvelles, ne peut être imputée à une action du milieu durant l'expérience, car il est resté identique lors de chaque croisement, respectivement pour les œufs, les larves et les nymphes. Elle a donc une origine germinale. Elle est la preuve de l'intervention de plusieurs facteurs, certainement

additifs. La multiplicité des facteurs explique les gammes colorées de ces Insectes et le nombre important d'individus hétérozygotes dans les populations naturelles. C'est à de légères hétérozygoties de ce type qu'il convient à mon sens de rapporter les quelques menues différences de couleur citées plus haut entre certains F 1 *lineatus* et *festivus*.

B. *Nombre de facteurs de coloration.* — Il est variable suivant les espèces, sous-espèces, populations, comme en témoigne dans chaque cas le nombre de phénotypes colorés. Sa détermination est délicate, car elle doit s'appuyer sur les résultats de génétique expérimentable et sur l'étude chromatique des populations naturelles. Certaines espèces rares et peu prolifiques (*solieri*) se prêtent mal à ces recherches. Une étude est en cours chez d'autres plus favorables.

Grande est donc l'importance du processus mutationnel dans la mélanisation des Carabes. C'est lui qui ouvre largement l'éventail chromatique de certaines formes; c'est lui qui a permis l'isolement de certaines sous-espèces : *cupreonitens*, *clairi*, etc.

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) Assombrissement intéressant la totalité du dos, par opposition à l'hémimélanisation, qui n'en touche qu'une partie.

(2) C. PUISSÉGUR, *Aspect génétique de la mélanisation chez* Chrysocarabus lineatus *Dej.* (*Coléop. Carab.*) (*C. R. Congrès Soc. Sav.*, 1962).

(3) C. PUISSÉGUR, *Vie et Milieu*, 8, (2), 1957, p. 173-177.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

BIOPHYSIQUE. — *Mise en évidence d'une étape réversible dans la thermodénaturation de la β-lactoglobuline bovine* A. Note (*) de Mlle **Martine Dupont**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude polarimétrique de la thermodénaturation de la β-lactoglobuline A, à pH 6,9 met en évidence une première étape réversible $l \rightleftharpoons l'$, l représentant la demi-molécule de lactoglobuline. Cette étape correspond à un déroulement de la chaine protéique; la variation d'enthalpie de la réaction est de 34 000 cal/mole; la température correspondant à une demi-transformation est de 66°C et la variation d'entropie à cette température de 100 cal/mole/deg.

Jusqu'ici les différentes études de la thermodénaturation de la β-lactoglobuline n'ont jamais pu mettre en évidence qu'une réaction irréversible [(1), (2), (3), (4)], les techniques employées ne permettant d'atteindre que le phénomène global. Le pouvoir rotatoire d'une protéine étant très sensible à un changement de forme de la molécule, l'étude de l'accroissement de l'angle de rotation au cours du chauffage est une des méthodes les plus susceptibles de déceler une éventuelle étape réversible précédant le phénomène irréversible.

Nous avons dénaturé des solutions de lactoglobuline A en tampon phosphate $\mu = 0{,}1$, pH 6,9; les concentrations de protéine étaient comprises entre 5 et 15 mg/ml. Nous avons employé un polarimètre Jobin et Yvon; les tubes polarimétriques sont en silice avec faces optiques soudées et comportent une circulation d'eau.

A 69, 72,3, 74, 78,5 et 81°,5, l'allure du phénomène est indiquée sur la figure 1. La thermodénaturation procède en deux étapes. La première, très rapide, se traduit par une grande augmentation du pouvoir rotatoire. La deuxième étape est beaucoup plus lente, elle détermine l'ordre apparent de la réaction de dénaturation, cet ordre est deux [(1), (2)].

Après un certain temps de chauffage, si l'on refroidit la solution à 20°C, on trouve une valeur de l'angle de rotation qui se rapproche de celui de la protéine native à 20°C (*fig.* 1). L'étude des valeurs obtenues pour différents temps de chauffage permet de tirer les conclusions suivantes : une partie de la protéine est dénaturée irréversiblement, celle qui est formée au cours de la deuxième étape, mais la *première étape est réversible.*

Pour une température de dénaturation donnée la rotation optique extrapolée au temps de chauffage zéro est proportionnelle à la concentration totale en protéine; on peut donc déterminer une rotation spécifique extrapolée $[\alpha] = \alpha/c$, correspondant à chaque température. Pour des températures allant jusqu'à 60°C le phénomène est complètement réversible. Sur la figure 2 sont portées les différentes valeurs de $[\alpha]_{436\,m\mu}$ en fonction de la température.

L'étape réversible de la thermodénaturation à pH 6,9 peut se décomposer en deux phases. La première correspond à la coupure en demi-molécule,

$L \rightleftharpoons 2l$, mise en évidence par Guinand et Georges ([5]); à la température ordinaire, la molécule est déjà partiellement coupée à pH 6,9 et l'équilibre est très déplacé par chauffage. Puisque la coupure de la lactoglobuline en milieu acide se produit sans changement de pouvoir rotatoire, on peut supposer que dans le cas de la coupure à pH 6,9, on a aussi $[\alpha]_L = [\alpha]_l$. La deuxième phase correspondrait à une modification de structure de la demi-molécule de lactoglobuline : $l \rightleftharpoons l'$, avec la constante d'équilibre $K = (l')/(l)$, ce deuxième équilibre ne doit pas être une réagrégation des demi-molécules puisque, d'après Stauff et Uhlein ([6]), au cours de la thermo-

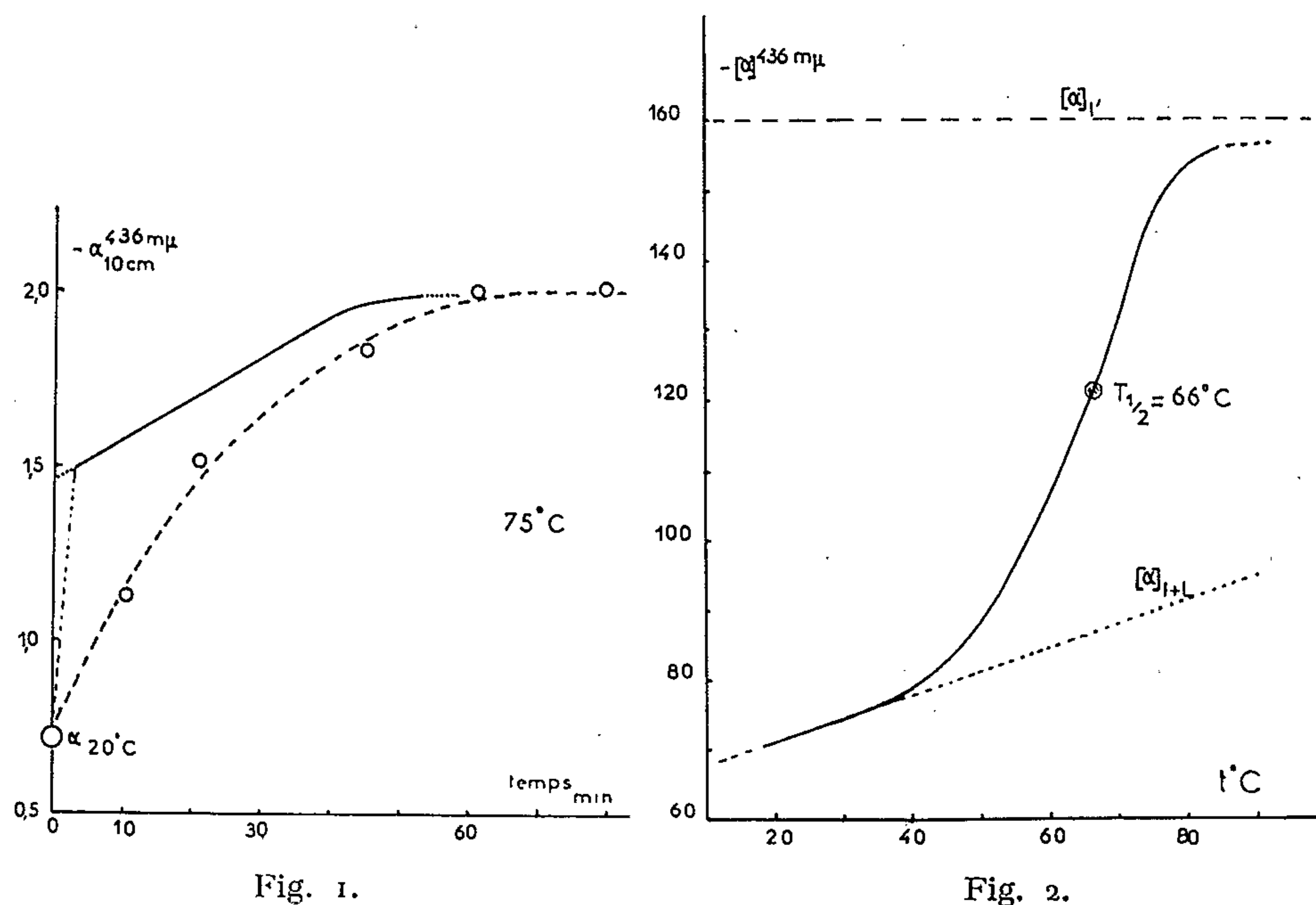


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de α en fonction du temps pour une solution de lactoglobuline à 10 mg/ml chauffée à 75°C. La courbe en trait plein correspond à des mesures effectuées à 75°C, celle en pointillé à des mesures faites après refroidissement à 20°C.

Fig. 2. — Variations de $[\alpha]_{436\,m\mu}$ en fonction de la température.

dénaturation la lactoglobuline reste à l'état de demi-molécules pendant quelques minutes. Pour des températures de l'ordre de 80°C la forme l' est presque totalement formée au temps zéro. D'après la figure 2, on peut déterminer la valeur de $[\alpha]_{l'}^{436\,m\mu}$: 160°, cette valeur ne doit pas varier avec la température puisqu'il s'agit d'une forme dénaturée. A chaque température : $([\alpha]-[\alpha]_L)/([\alpha]_{l'}-[\alpha]) = (l')/[(l)+(L)]$; à partir de 55°C la concentration de l est grande devant celle de L, ce qui permet d'écrire :

$$\frac{[\alpha]-[\alpha]_l}{[\alpha]_{l'}-[\alpha]} \simeq \frac{l'}{l} = K.$$

L'étude de la variation de K avec la température permet de calculer la variation d'enthalpie ΔH de la réaction : 34 000 cal/mole. K est égal

à 1 pour 339°K, soit 66°C; à cette température la variation d'entropie ΔS est égale à 100 cal/mole/deg, valeur très grande qui peut correspondre à une dénaturation.

Cette transformation de l en l' peut être interprétée comme un déplissement réversible de la β-lactoglobuline. En effet, les courbes de dispersion rotatoire de la lactoglobuline à 20, 60 et 75°C (pour cette température les valeurs sont extrapolées au temps de chauffage zéro) suivent toutes la loi de Drude : $[\alpha] = A/(\lambda^2 - \lambda_c^2)$, A et λ_c sont des constantes de dispersion. D'après Yang et Doty (8) et Schellman (5) l'étude de λ_c donne des renseignements sur l'état d'enroulement de l'hélice protéique : à 20°C λ_c est égal à 245 mμ, ce qui correspondrait à une protéine partiellement enroulée en hélice; par contre, à partir de 60°C, λ_c vaut de 220 à 225 mμ; dans ces conditions l'hélice serait déroulée au moins partiellement.

L'étude polarimétrique du phénomène de thermodénaturation de la β-lactoglobuline permet donc de mettre en évidence une étape réversible $l \rightleftharpoons l'$. La différence des λ_c correspondant aux formes l et l' et la valeur élevée de l'entropie de la transformation indiquent que cette étape réversible consiste en un déroulement au moins partiel de la molécule protéique.

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) D. R. Briggs et R. Hull, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 2007.
(2) M. Dupont et J. Yon, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 682.
(3) Cl. Georges et S. Guinand, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 606.
(4) B. L. Larson et R. Jenness, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 3090.
(5) J. A. Schellman, *C. R. Labor. Carlsberg*, sér. Chim., 30, 1958, p. 363.
(6) J. Stauff et E. Uhlein, *Kolloid Z.*, 143, 1955, p. 1.
(7) S. N. Timascheff et R. Townend, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3157.
(8) J. T. Yang et P. Doty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 761.

(*Faculté des Sciences de Paris, Laboratoire de Biologie Physicochimique, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Quelques données nouvelles sur l'extraction trichloracétique et le dosage des acides nucléiques.* Note (*) de MM. **Thadée Staron**, **Nguyen Dat Xuong**, **Claude Allard** et Mlle **Marie-Madeleine Chambre**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

De nouvelles méthodes de dosage des acides nucléiques sont proposées et le comportement des tissus en cours de l'hydrolyse trichloracétique est décrit.

La teneur d'un tissu en acides nucléiques est déterminée par le dosage des constituants de ces acides (bases organiques, sucres, acide phosphorique). De nombreuses méthodes basées sur les propriétés spécifiques de ces composés ont été mises au point et ont permis de préciser le rôle fondamental que jouent les acides nucléiques dans la matière vivante.

Nous ne discuterons pas les raisons qui ont incité les différents auteurs à utiliser une méthode plutôt qu'une autre, par contre, nous exposerons en détail le mode opératoire qui nous a permis de doser les acides nucléiques chez de nombreuses espèces animales et végétales ainsi que chez les microorganismes; nous ferons également quelques réflexions sur le comportement de l'acide ribonucléique au cours de l'extraction trichloracétique.

Réactifs. — *a. Réactifs d'extraction* :

— Éthanol à 95°;

— Solutions aqueuses d'acide trichloracétique à 5 et à 10 %.

b. Réactifs de minéralisation des phosphates :

— Acide perchlorique pur pour analyses, D = 1,615;

— Acide nitrique pur pour analyses, D = 1,38;

— Solution aqueuse de chlorure d'aluminium à 10 %.

c. Réactifs de dosage des phosphates :

— Acide trichloracétique à 12 % dans l'eau;

— Solution de molybdate d'ammonium à 10 % dans l'acide sulfurique 10 N;

— Réactif ferromolybdique (on dissout 5 g de sulfate ferreux dans 10 ml de la solution de molybdate d'ammonium ci-dessus et on étend à 100 ml avec de l'eau distillée. Cette solution ne doit pas être bleue et n'est stable que quelques heures).

d. Réactifs de dosage des acides nucléiques :

— Acide sulfurique pur pour analyses, D = 1,83;

— Solution alcoolique à 2,5 % de 4-chlorométacrésol;

— Solution aqueuse de chlorure ferrique à 1 ‰.

Méthode. — *a. Extraction des acides nucléiques* [(1), (2), (3)]. — 500 mg d'un tissu ou d'un mycélium essoré sont mis en suspension dans 5 ml d'éthanol à 95° dès leur prélèvement. Après 24 h d'extraction à la température du laboratoire, on refait encore un ou deux épuisements dans les

mêmes conditions. Le résidu est ensuite traité deux fois par 5 ml d'acide trichloracétique à 10 %, puis les acides nucléiques sont extraits par 5 ml d'acide trichloracétique à 5 % pendant 30 mn à 98°C. L'insoluble est séparé par filtration, lavé par 5 ml d'acide trichloracétique à 5 % et les dosages effectués sur les filtrats réunis.

b. Détermination des acides nucléiques totaux par dosage de l'acide phosphorique. — *α. Procédé de minéralisation :* Dans un matras de Kjeldahl, on introduit 1 ml de l'extrait trichloracétique à 5 % et 0,25 ml de la solution de chlorure d'aluminium puis on évapore à siccité sur la flamme d'un bec Bunsen; on ajoute ensuite 0,3 ml d'acide perchlorique et 0,9 ml d'acide nitrique; on chauffe jusqu'à évaporation complète et l'on introduit 1 ml d'eau puis on chauffe encore jusqu'à l'apparition de vapeurs d'acide nitrique; on complète enfin à 10 ml avec de l'acide trichloracétique à 12 % et l'on dose.

β. Technique de dosage [2] *:* A 3 ml de la solution minéralisée, convenablement diluée dans du réactif ferromolybdique, on agite et l'on fait la lecture à 590 mμ après 5 mn d'attente. La réaction est stable 2 h. Les limites du dosage s'étendent de 5 à 40 mcg/ml, soit de 15 à 120 mcg par essai. La courbe d'étalonnage est réalisée avec du phosphate monopotassique pur et sec.

c. Dosage de l'acide désoxyribonucléique [3]. — A 0,1 ml de l'extrait trichloracétique à 5 %, on ajoute 1,5 ml d'acide sulfurique concentré, on agite, on laisse reposer 30 mn à 26°C et on lit à 480 mμ.

d. Dosage de l'acide ribonucléique [4]. — A 0,1 ml de l'extrait trichloracétique à 5 % on ajoute 0,2 ml de la solution alcoolique de 4-chlorométacrésol, 0,1 ml de la solution de perchlorure de fer et 2 ml d'acide sulfurique concentré, on agite puis on porte 30 mn à 26°C et 7 mn à 98°C. L'intensité de la couleur rose obtenue est lue à 500 mμ. Les limites du dosage s'étendent de 5 à 50 mcg d'acide ribonucléique et de 0,5 à 6 mcg de ribose. La courbe d'étalonnage est réalisée avec un acide ribonucléique d'origine animale hydrolysé dans l'acide trichloracétique à 5 % (10 ml/g) pendant 30 mn à 98°C, pour les dosages effectués sur les tissus animaux et avec une solution de ribose dans le cas des plantes et des microorganismes.

Discussion et conclusions. — Nous avons éprouvé notre méthode de dosage des acides nucléiques sur de nombreux tissus animaux, végétaux ainsi que sur les microorganismes et elle nous a permis de faire des observations importantes dans de nombreux cas.

Nous avons fait une étude comparée et établi la cinétique de l'extraction des acides nucléiques par l'acide trichloracétique à 98°C chez de nombreuses espèces et nous avons constaté que l'acide ribonucléique des tissus animaux n'est pas totalement dépolymérisé pendant l'extraction, par contre le ribose est quantitativement libéré au cours de l'extraction chez les plantes et les microorganismes (champignons, levures, bactéries). Les nombreux essais que nous avons réalisés nous ont confirmé que le phénomène de la

résistance de l'acide ribonucléique à l'hydrolyse trichloracétique distingue très nettement le règne animal du règne végétal. Disons encore que l'acide ribonucléique des plantes supérieures et des bactéries est très sensible à l'action de l'acide trichloracétique à 10 % et que cette extraction ne doit pas excéder 10 mn sinon une quantité importante de phosphates est libérée. En outre, nous avons observé qu'au cours de l'extraction par l'acide trichloracétique à 5 % l'acide ribonucléique animal ne libère pas de phosphates minéraux alors que l'acide ribonucléique végétal libère 75 % de son phosphore chez les plantes supérieures, 60 % chez les champignons et 20 % chez les actinomycètes et les bactéries. Ces phénomènes nous paraissent importants car ils sont conditionnés par la structure intime de l'acide ribonucléique chez les espèces étudiées et nous pensons qu'ils pourraient servir à des fins analytiques et différentie'les. Nous développerons ailleurs le détail de nos expériences. Quoi qu'il en soit la méthode d'extraction préconisée est quantitative.

Notre méthode de minéralisation des phosphates est rapide, toujours complète et n'engendre pas de polyphosphates. Le dosage de l'acide désoxyribonucléique est d'une grande simplicité et d'une extrême fidélité. Quant au dosage de l'acide ribonucléique il nous donne également de très bons résultats.

Afin de donner une signification plus grande aux expériences poursuivies, il est indispensable de faire de nombreux essais et de contrôler les résultats obtenus par plusieurs méthodes. Notre mode opératoire est facile à mettre en œuvre et à réaliser; la reproductibilité des essais est très bonne et nos dosages nous donnent toujours les chiffres et les rapports théoriques.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) W. C. SCHNEIDER, *J. Biol. Chem.*, 161, 1945, p. 293.

(2) C. FISKE et Y. SUBBAROW, *J. Biol. Chem.*, 81, 1929, p. 629.

(3) T. STARON, C. ALLARD et M.-M. CHAMBRE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 765.

(4) T. STARON, N. D. XUONG, C. ALLARD et M.-M. CHAMBRE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3048.

(Service de Biochimie de la Station Centrale de Pathologie végétale, I. N. R. A., Versailles et Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Type fœtal de l'aldolase hépatique dans un cas d'hépatome humain.* Note (*) de Mme **Fanny Schapira**, MM. **Georges Schapira** et **Jean-Claude Dreyfus**, présentée par M. Robert Debré.

Nous avons trouvé, dans un hépatome humain, un rapport des deux activités aldolasiques différent de celui du foie adulte et semblable à celui du foie fœtal, ce qui pose la question d'une lésion moléculaire au cours du cancer.

Les tumeurs cancéreuses de toutes origines tendent à converger vers un type biochimique commun ([1]). Les nombreuses anomalies enzymatiques signalées portent uniquement sur des différences quantitatives. Par contre, on n'a pas encore réussi à différencier qualitativement les enzymes du tissu cancéreux de ceux du tissu normal; signalons pourtant les travaux préliminaires de G. Weber et G. Pfleiderer ([2]) qui montrent que la distribution électrophorétique des isolacticodéshydrogénases est différente dans l'épithélioma des cellules basales et dans le mélanome malin de la distribution dans l'épiderme normal. Mais aucune différence de spécificité enzymatique n'avait encore été mise en évidence à notre connaissance.

En 1960, l'un d'entre nous avec M. Payet ([3]) avait signalé que non seulement le cancer primitif du foie développé sur cirrhose africaine s'accompagne d'hyperaldolasémie, mais surtout que cette hyperaldolasémie n'est pas de type hépatique. En effet, l'hyperaldolasémie des hépatites infectieuses ou toxiques est caractérisée par un rapport des activités aldolasiques Fructose-1-6-diphosphate/Fructose-1-phosphate égal ou proche de l'unité ([4]) comme dans le foie lui-même. Rappelons qu'au contraire ce rapport est très élevé dans de nombreux organes, atteignant 40 dans le cœur et le muscle squelettique ([5]). Au cours de la myopathie par exemple, l'hyperaldolasémie est de type musculaire; le rapport des deux activités dépasse 20.

Ayant trouvé un rapport moyen de 3 pour les activités aldolasiques du sérum au cours du cancer primitif du foie, nous avions supposé que l'aldolase déversée dans la circulation provenait dans ce cas de la tumeur elle-même et que celle-ci devait posséder une aldolase différente de l'aldolase hépatique. Sur des fragments de foie cancéreux provenant d'un malade de Dakar, nous avons en effet constaté que, dans la zone cirrhotique non cancéreuse, le rapport des activités aldolasiques F-1-6-P/F-1-P était bien égal à 1, alors que dans la zone cancérisée ce rapport était presque égal à 2.

Ayant eu la possibilité d'étudier un nouveau cas de cancer primitif du foie, nous avons pu confirmer la modification de spécificité de l'aldolase hépatique au cours de la cancérisation, et la rapprocher de celle de l'aldolase hépatique fœtale ([6]).

Matériel et méthodes. — Nous avons étudié des foies normaux adultes, des foies de prématurés et un foie cancéreux (cancer primitif à type d'hépa-

tome). Tous les échantillons ont été prélevés quelques heures après la mort. Les dosages sont effectués sur des extraits au 1/10e ou au 1/20e, selon la technique adaptée de la technique de Sibley et Lehninger, que nous avons décrite (7). Les résultats sont exprimés en millimoles de substrat scindé à 38°C par heure et par gramme de tissu frais.

Résultats. — Le tableau I expose les résultats obtenus :

TABLEAU I.

Activités aldolasiques comparées de foie normal adulte, de foie fœtal et de foie cancéreux.
(En millimoles de substrat utilisé par heure et par gramme de tissu frais.)

		F-1-6-P aldolase.	F-1-P aldolase.	Rapport.
Foies normaux adultes (*)		0,40	0,39	1,02
		0,33	0,32	1,03
		0,316	0,30	1,05
		0,176	0,173	1,01
Foies de prématurés (**)	4 mois	0,0475	0,02	2,37
	5 »	0,074	0,02	3,7
	5 » et demi	0,07	0,022	3,0
	5 » »	0,152	0,071	2,1
	6 » »	0,14	0,07	2,0
	7 »	0,071	0,0285	2,5
Foie cancéreux (***) (cancer primitif à type d'hépatome		0,168	0,041	4,1

(*) Foies de nécropses.

(**) Foies de prématurés décédés peu de temps après la naissance et dus à M. le Docteur Minkovski et Mlle le Docteur Laroche.

(***) Foie cancéreux dû à M. le Professeur Debray, M. le Docteur Cerf et Mme le Docteur Marche qui a procédé à l'examen histologique.

Discussion et conclusion. — Nous devons écarter d'abord une objection méthodologique, car nos prélèvements ont été effectués *post mortem*; le taux d'activité enzymatique peut donc être inférieur au taux réel. Mais, outre le fait que tous les échantillons ont été prélevés dans des conditions analogues, la donnée essentielle de ces résultats est la modification du rapport des deux activités aldolasiques. De nombreux essais sur des foies humains et d'autres espèces animales ne nous ont montré aucune variation de ce rapport, quelles que soient les conditions de prélèvement. Ce n'est que dans le foie fœtal (humain ou animal), au cours du cancer primitif et, comme l'a montré Hers (6), au cours de l'intolérance au fructose, que nous avons trouvé un rapport significativement différent de l'unité.

L'aldolase du tissu cancéreux présente donc une spécificité distincte de celle de l'aldolase de foie normal qui la rapproche de l'aldolase du foie fœtal.

On aurait pu penser qu'il y a normalement deux aldolases dans le foie, l'une scindant le F-1-6-P, l'autre le F-1-P; cette seconde aldolase apparaîtrait plus tard que la première au cours de l'évolution fœtale; et elle diminuerait électivement au cours du processus de cancérisation. Mais

tous les efforts pour séparer les deux types d'activité aldolasique ont été vains [(6), (7)] et la constance du rapport des deux activités aldolasiques au cours des divers processus physiopathologiques n'est guère en faveur de cette hypothèse.

Nous inclinons à penser que chez le fœtus existent deux aldolases hépatiques : l'une peut-être semblable à l'aldolase musculaire, et donc à activité F-1-P-aldolasique très faible; l'autre de type « adulte » scindant les deux esters à vitesse égale; celle-ci apparaîtrait au cours de l'évolution et prendrait peu à peu la place de l'aldolase du premier type (à l'image de ce qui se passe pour l'hémoglobine). Au cours des processus de cancérisation, la dédifférenciation aurait pour résultat de faire réapparaître la première aldolase; peut-être reste-t-il normalement à l'état « adulte » quelques traces de cette aldolase fœtale.

Des travaux ultérieurs portant sur d'autres cas de cancers primitifs du foie et éventuellement sur d'autres enzymes sont évidemment nécessaires pour apprécier la généralité et la portée de ces faits. Des essais sont en cours pour séparer les deux aldolases éventuelles dans le foie fœtal et dans le foie cancéreux. Ce n'est qu'ultérieurement qu'on pourrait envisager de caractériser des différences de structure ou de composition entre celles-ci.

Il nous a paru intéressant en tous cas de mettre en évidence, au cours d'un cancer, une anomalie semblant siéger au niveau moléculaire.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) J. P. GREENSTEIN, *Cancer Research*, 16, 1956, p. 641.
(2) *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 94, 1961, Art. 3, p. 933.
(3) F. SCHAPIRA et M. PAYET, *Rev. franç. Étud. clin. biol.*, 5, 1960, p. 825.
(4) F. SCHAPIRA, *Pathol. Biol.*, 9, 1961, p. 63.
(5) F. SCHAPIRA, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 43, 1961, p. 1357.
(6) H. G. HERS et G. JOASSIN, *Enzymol. biol. et clin.*, 1, 1961, p. 4.
(7) F. SCHAPIRA, *Rev. franç. Étud. Clin. biol.*, 5, 1960, p. 500.
(8) F. SCHAPIRA, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 43, 1961, p. 1367.

(*Laboratoire de Recherches de Biochimie médicale, Hôpital des Enfants-Malades.*)

MICROBIOLOGIE. — *Les modalités du rétablissement de la sporulation par croissance sur galactose ou lactose chez une souche oligosporogène de* Bacillus megaterium. Note (*) de M. **Jean-Paul Aubert** et Mlle **Jacqueline Millet**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Le rétablissement de la sporulation chez un mutant oligosporogène de *Bacillus megaterium* par croissance sur galactose ou lactose semble être un phénomène apparenté à la régulation enzymatique dans lequel le métabolisme de ces composés aurait un effet primaire positif.

Nous avons montré [(1), (2)], avec la souche sporogène (Sp^+) MA de *B. megaterium* et des mutants oligosporogènes (Osp) de cette souche, que les deux comportements, croissance et sporulation, sont les conséquences du déplacement d'un équilibre sur lequel il est possible d'agir de différentes manières, en particulier par le choix du substrat carboné de croissance.

Parmi les substrats étudiés, le lactose (lac) et le galactose (gal) ont un effet très net qui se traduit par la sporulation partielle en cours de croissance chez les Sp^+ (1) et le rétablissement d'un taux de sporulation élevé après croissance chez les Osp (2).

La présente Note précise les conditions qui favorisent ou empêchent l'expression du phénomène chez une souche Osp.

Matériel et techniques. — Les caractéristiques de la souche Osp 106, les milieux et conditions de culture ont été décrits ailleurs (3). Les expériences sont faites en milieu minéral agité à 30° dans l'air. Le substrat carboné est ajouté à la concentration de 1 g/l, les spores sont comptées 24 h après la fin de la croissance.

Résultats. — Les enzymes suivantes sont inductibles par gal : galactose-perméase, β-galactosidase, galactokinase, galactose-1-Ph-uridyl-transférase (4). En présence de glucose (glu) la biosynthèse de ces enzymes est fortement réprimée, elle l'est très peu en présence de glycérol (gly). Dans le cas de la croissance sur lac, les restes glu et gal sont métabolisés simultanément.

1° *Stabilité de comportement de la souche.* — Dans une expérience type, les taux de sporulation sont : glu : $0{,}3.10^{-3}$; gly : $0{,}02.10^{-3}$; gal : 60.10^{-3}; lac : 200.10^{-3}. Les clones obtenus (sur gélose glu ou lac) à partir des spores ou des cellules qui n'ont pas sporulé, donnent naissance à une population qui se comporte comme la souche mère.

2° *Influence du milieu pendant et après la croissance.* — Les cellules ayant poussé sur glu ou sur gal sont mises soit dans le milieu minéral sans substrat carboné, soit dans un milieu épuisé en glu ou en gal. Les taux de sporulation sont les suivants : glu dans milieu glu : $0{,}3.10^{-3}$; glu dans milieu minéral : $0{,}05.10^{-3}$; glu dans milieu gal : $0{,}1.10^{-3}$; gal dans milieu gal : 60.10^{-3}; gal dans milieu minéral : 20.10^{-3}; gal dans milieu glu : 20.10^{-3}.

Le changement de milieu diminue dans tous les cas légèrement le taux de sporulation; il n'en reste pas moins que ce taux est lié au milieu de croissance et non au milieu de sporulation.

3° *Influence de la concentration du substrat carboné.* — L'addition de faibles concentrations ($\leq$ 10 mg/l) de gal ou de lac à une culture ayant poussé sur glu, ou de glu à une culture ayant poussé sur gal ou lac, n'a pratiquement aucun effet.

Aux concentrations plus élevées, le phénomène apparaît dans un sens ou dans l'autre, il est pleinement exprimé après une génération en présence du dernier substrat. Ainsi on observe les taux de sporulation suivants : glu 1 g/l : $0{,}4.10^{-3}$; lac 1 g/l : 195.10^{-3}; glu 0,5 g/l puis lac 0,5 g/l : 145.10^{-3}; lac 0,5 g/l puis glu 0,5 g/l : 3.10^{-3}.

4° *Influence de la consommation simultanée de deux substrats.* — L'effet du gal, bien que réduit, apparaît cependant nettement lorsque ce substrat est métabolisé simultanément au gly. Ainsi, les taux de sporulation sont : gly 1 g/l : $0{,}02.10^{-3}$; gal 1 g/l : 60.10^{-3}; gly 0,5 g/l + gal 0,5 g/l : 13.10^{-3}.

5° *Influence du gal en carence d'azote.* — A la fin de la croissance, les cellules (2.10^{8}/ml) sont remises dans le milieu minéral dépourvu d'azote et contenant un substrat carboné (1 g/l). Les taux de sporulation sont : croissance sur glu : $0{,}8.10^{-3}$; croissance sur gal : 130.10^{-3}; croissance sur glu carence d'azote sur gal : 6.10^{-3}; croissance sur gal carence d'azote sur glu : 22.10^{-3}; croissance sur gal carence d'azote sur gal : 170.10^{-3}. Les substrats ajoutés en carence d'azote sont toujours entièrement métabolisés au moment de la numération des spores.

Discussion. — L'effet restaurateur de la sporulation par gal ou lac chez Osp 106 se présente comme un phénomène dont les conditions d'expression sont réunies pendant la croissance de la bactérie et qui n'apparaît que lorsque la croissance est terminée par épuisement du substrat responsable de cet effet.

Il convient, devant un phénomène de ce type, de savoir : 1° à quel niveau du métabolisme cellulaire il se situe; 2° si l'action primaire est inhibitrice [cas du glu, gly ou autres substrats ([2])] ou stimulatrice (cas du gal ou du lac).

On peut écarter, grâce aux résultats relatifs à l'addition de faibles concentrations de substrats carbonés dans des conditions de croissance et de fortes concentrations dans des conditions de non-croissance, l'hypothèse d'une action nutritionnelle banale dans le cas du gal ou du lac, ou d'une inhibition simple dans le cas du glu ou du gly. Il est donc probable que le phénomène met en jeu des réactions plus complexes liées à la régulation enzymatique.

En ce qui concerne la seconde question, on ne saurait affirmer pour l'instant si l'action primaire est stimulatrice ou inhibitrice. On peut remarquer toutefois que si l'action primaire était inhibitrice, il faudrait expliquer pourquoi des substrats aussi différents du glu ou du gly que

l'acide glutamique ou le méso-inositol par exemple ([2]), sont également inhibiteurs et pourquoi le gal ou le lac ne le sont pas. Il faudrait également expliquer pourquoi la consommation simultanée d'un substrat inerte le gal en présence de gly ou de glu (cas du lac) lève cette action inhibitrice. Dans l'hypothèse d'une action primaire stimulatrice dans le cas du gal ou du lac, aucune objection majeure ne ressort des résultats.

(*) Séance du 16 avril 1962.

([1]) J. P. AUBERT, J. MILLET et C. CASTORIADIS-MAY, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1731.

([2]) J. P. AUBERT et J. MILLET, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1880.

([3]) J. P. AUBERT, J. MILLET, E. PINEAU et G. MILHAUD, *Biochimica Biophysica Acta*, 51, 1961, p. 529.

([4]) La galactokinase et la galactose-1-Ph-uridyl-transférase ont été dosées par G. Buttin.

(*Laboratoire des Isotopes, Institut Pasteur, Paris.*)

VIROLOGIE. — *Lyophilisation du Bactériophage Vi II.* Note (*) de M. **Jean-François Vieu** et Mme **Gisèle Diverneau**, transmise par M. Jacques Trefouël.

Le bactériophage Vi II lyophilisé dans différents milieux présente une remarquable tolérance à la cryodéssication et bénéficie au maximum de l'action favorable de diverses substances protectrices. Sous forme desséchée ce virus présente une thermorésistance accrue.

Il est classique de considérer que la lyophilisation des virus en général et des bactériophages en particulier donne des résultats très variables qui dépendent non seulement des conditions dans lesquelles la lyophilisation est effectuée, mais aussi des bactériophages eux-mêmes.

Pour nombre d'entre eux (tels que coliphages, bactériophages staphylococciques ou dysentériques), cette méthode assure efficacement leur conservation [(3), (6)]. Mais des échecs assez nombreux allant jusqu'à l'inactivation totale du virus dans un délai plus ou moins long ont également été rapportés : c'est le cas de certains bactériophages spécifiques des mycobactéries (5). Chaque bactériophage présente donc une sensibilité individuelle à la lyophilisation. En raison de son importance dans la lysotypie des bacilles typhiques, il nous a semblé intéressant de préciser la sensibilité du bactériophage Vi II de Craigie et Brandon (1).

Pour cela nous avons soumis à la lyophilisation deux groupes de préparations virales : d'une part des lysats en eau peptonée (peptone trypsique Vaillant 5 B : 30 ‰; chlorure de sodium : 6 ‰; eau : 1000; pH 7,5) obtenus par multiplication du virus sur *S. typhi* (lysotype A, sous-type Tananarive) et filtrés sur bougie Chamberland L 3; ces lysats ont été utilisés tels quels ou additionnés de chlorure de sodium (10 %) ou de mannitol (10 %).

D'autre part, le bactériophage Vi II sédimenté par ultracentrifugation sur une centrifugeuse Spinco modèle L, puis repris dans un volume convenable d'un des sept milieux suivants : eau peptonée ou additionnée de chlorure de sodium (10 %) ou de mannitol (10 %), moût de bière (dilué de moitié), solutions aqueuses de chlorure de sodium, de mannitol ou de saccharose à la concentration de 10 %.

Dans tous les cas, les congélations en couche mince à — 75°C dans un mélange alcool-neige carbonique et les dessiccations sous vide d'une durée de 6 h ont été faites suivant les modalités et sur l'appareillage décrits dans un précédent travail (7). Tous les titrages ont été faits en triple sur *S. typhi* et les chiffres figurant ci-dessous représentent la moyenne de plusieurs expériences. Pour chacune des dix préparations étudiées, ils expriment (en pour cent et par rapport au titre initial), le nombre des particules virales dénombrées immédiatement après lyophilisation.

Dans le tableau I nous avons réuni les résultats obtenus d'une part avec le bactériophage Vi II et d'autre part avec le bactériophage staphylococcique Twort, congelé puis desséché suivant le même protocole, et dont on connait la sensibilité à la lyophilisation ([7]).

Préparations lyophilisées.	% d'activité après lyophilisation (*). Bactériophage Vi II.	Bactériophage Twort.
1° *Lysat brut.*		
Eau peptonée	69,32	11,40
« peptonée + chlorure de sodium	25,47	0,01
« peptonée + mannitol	12,75	1,58
2° *Bactériophage ultracentrifugé.*		
Eau peptonée	67,23	11,08
« peptonée + chlorure de sodium	22,56	0,02
« peptonée + mannitol	17,13	2,41
« + chlorure de sodium	1,14	0,00005
« + mannitol	0,30	0,00005
« + saccharose	38,59	3,91
« + moût de bière	71,47	8,67

(*) Titre des préparations avant lyophilisation : 8.10^8 à 5.10^9.

La comparaison des deux bactériophages met en évidence la remarquable résistance du bactériophage Vi II à la cryodessiccation. L'ultracentrifugation préalable suivie de la reprise des culots dans divers milieux révèle de façon significative l'action néfaste ou favorable de telle ou telle substance sur l'activité de la préparation virale lyophilisée. Si le phage Vi II subit l'action nocive du mannitol ou du chlorure de sodium, le résultat reste cependant très différent de l'inactivation presque totale du bactériophage Twort dans les mêmes conditions.

Le saccharose, la peptone et le moût de bière protègent le bactériophage Vi II contre la dessiccation et avec les deux derniers, la proportion du virus inactivé n'est que de 29 à 33 %. Cette action favorable est particulièrement nette et constante avec la technique de congélation en couche mince. Quant à la réhydratation du produit sec par l'eau distillée ou l'eau peptonée, nous n'avons pas observé de variation significative dans les résultats des titrages lorsqu'elle est effectuée avec un volume double de celui de la préparation initiale.

On sait que le pouvoir protecteur du glucose, du saccharose et de certains acides aminés ne doit pas être évalué seulement en fonction du degré de survie immédiate du microorganisme lyophilisé, mais que le résultat final dépend de plusieurs facteurs; parmi ceux-ci certains groupements chimiques, le taux d'humidité résiduelle et surtout la température de conservation sont considérés comme les plus importants. De plus, la thermorésistance d'un virus désséché avec succès peut être très supérieure à celle du virus à l'état frais et aussi à celle des bactéries lyophilisées de façon analogue ([1]). C'est pourquoi nous avons étudié la sensibilité à la chaleur du bactério-

phage Vi II lyophilisé en le soumettant (dans des ampoules scellées sous vide) soit à un chauffage à 100°C d'une durée de 30 mn à 2 h, soit à un autoclavage à 120°C. Dans le premier cas, le bactériophage lyophilisé est inactivé dans la proportion de 41 % en 30 mn, 51 % en 1 h et 63 % en 2 h. Dans la deuxième éventualité, le titre moyen de la préparation lyophilisée portée à 120°C pendant 15 mn passe de 1.10^9 à environ 40 corpuscules par millilitre. Si l'opération est poursuivie 30 mn, les titrages sur plaque de gélose, après réhydratation du produit sec, sont négatifs et ne permettent plus de déceler le bactériophage; mais dans trois expériences sur huit, il subsistait encore quelques très rares corpuscules de bactériophage capables de se fixer sur la bactérie hôte et de se multiplier.

En milieu liquide, la température létale pour le bactériophage Vi II est classiquement de 69-72°C (2). Sous forme lyophilisée en présence de peptone, il résiste par conséquent à des températures très supérieures. Cette notion est en accord avec ce qui a déjà été observé concernant les virus de la vaccine et de l'herpès (4).

(*) Séance du 9 avril 1962.

(1) J. CRAIGIE et K. F. BRANDON, *J. Path. Bact.*, 43, 1936, p. 233.

(2) J. CRAIGIE et CH. YEN, *Canada Publ. Hlth. J.*, 29, 1938, p. 448.

(3) A. D. DULANEY, *J. Lab. Clin. Med.*, 56, 1960, p. 777-779.

(4) R. I. N. GREAVES *in* L. R. REY, *Traité de lyophilisation*, Hermann, Paris, 1960, p. 207-218.

(5) P. HAUDUROY, Communication personnelle.

(6) H. KWARTA, *Acta Microbiol. Polon.*, 4, 1955, p. 3-10.

(7) J. F. VIEU, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1230-1232.

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de février 1962.

(*Suite.*)

The Journal of the American chemical Society, 67, 1945 : *S-Benzylthiuronium salts of sulfobenzoïc acids*, by Stig Veibel; 1 page 23 cm.

Isolering af Kalium-Iminodisulfonat fra sukkerræmelasse, af Stig Veibel og A. Brieghel-Müller, in *Socker Handlingar*, Årg 2, 1946. Heft 13, 1 fasc. 25 cm.

Identification of 5-and 3-pyrazolones by Potentiometric titration, by Stig Veibel and Jörgen Kjaer. London, XIth. International Congress of pure and applied chemistry, 1947; 1 extrait 24 cm.

Helvetica chimica acta, vol. XXXI, fasc. 3, 1948. *Sur les glucosides formés par addition des alcools au triacetyl glucosane-*$\alpha < 1{,}2 > \beta < 1{,}5 >$, par Stig Veibel; 1 page 23 cm.

Journal of Chemical Education, vol. 26, 1949 : *Johan Kjeldahl* (1848-1900), by Stig Veibel. Copenhagen, Den Polytekniske Laereanstalts; 1 feuille 28 cm.

Monatshefte für Chemie, Bd. 81, Heft 3, 1950 : *Identifizierung von Carbonylverbindungen als Carboxyphenylhydrazone*, von Stig Veibel; 1 tirage à part 23 cm.

Akademiet for de Tekniske videnskaber, Beretning nr 22. *Udkast til rapport fra Pektinudvalget*. København K., 1953; 1 fasc. 24,5 cm.

Canadian Journal of chemistry, 32, 1954 : *Benzidine-Rearrangement during the titration of azo-compounds with titanous chloride*, by Stig Veibel; 1 feuille 25 cm.

Chimie analytique, 36, 1954 : *Nouvelles méthodes pour l'identification des substances organiques à l'aide des groupements fonctionnels*, par Stig Veibel; 1 extrait 27 cm.

Bulletin de la Société chimique de France, n° 3, 1955 : *Quelques traits de la chimie des pyrazolones*, par Stig Veibel; 1 fasc. 27 cm.

Investigations on the glycosidases of milk-sugar yeast emulsin, by Stig Veibel, Christian Møller, Jørgen Wangel. København, I Commission hos Ejnar Munksgaard, 1945; 1 fasc. 24 cm.

Actas do congresso, vol. III, 1956 : *X-26. Études sur la détection, la caractérisation et le dosage des aldéhydes.* II. *Dérivés formés par réaction avec le Bis-(p-Méthoxybenzylamino)* 1-2. *Éthane ou Bis-Phénylamino-*1.2 *Éthane*, par Stig Veibel et I. G. K. Andersen. Lisboa; 1 fasc. 24 cm.

Tetrahedron, vol. 1, 1957 : *The preparation and properties of substituted benzo* [c] *pyrazolo* [1 : 2-a] *Pyrazol-*1 : 9-*Diones* (*Michaelis' benzo-bis-pyrazolones*), by Stig Veibel and Hanne Lillelund. London, Pergamon Press; 1 fasc. 25,5 cm.

Proceedings of the international symposium on microchemistry 1958. *Survey of methods useful in functional group determination of organic substances*, by Stig Veibel. London, New-York, Paris, Los Angeles, Pergamon Press; 1 extrait 25,5 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 30 AVRIL 1962.

PRÉSIDENCE DE M. ARNAUD DENJOY.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **Président** annonce la mort, survenue à Paris, le 29 avril 1962, de M. **Christian Champy**, membre de la section de zoologie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence, pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'Allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances.

NOTICES NÉCROLOGIQUES SUR LES MEMBRES OU LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur Henri Mondor (1885-1962) par M. **Léon Binet** [1].

Au moment où l'on transporte le corps du Professeur **Henri Mondor**, — de l'Hôpital Américain de Neuilly où il est décédé dans la soirée du 6 avril, dans sa ville d'Aurillac où il va reposer près de sa mère —, ses confrères, ses collègues, ses amis, ses élèves, ses admirateurs pensent à l'esprit étonnant qui l'a animé.

Henri Mondor était remarquablement doué et sur mon bureau de travail, aujourd'hui, j'ai un livre de littérature d'Henri Mondor, un dessin d'Henri Mondor, un livre d'histoire d'Henri Mondor et des livres chirurgicaux d'Henri Mondor, car Henri Mondor sut être, à la fois un homme de lettres remarquable par le style et par la pensée, un dessinateur de talent, un historien amoureux de la vérité, un chirurgien habile, enthousiaste et novateur.

Son talent littéraire l'a conduit à écrire des livres de très haute valeur et de large renommée; vingt-cinq Ouvrages ont été rédigés par lui, consacrés à son « cher et génial » Stéphane Mallarmé qu'il admirait, à Paul Valéry qu'il aimait, à Paul Claudel, à Maurice Barrès, sans oublier *Lettres et*

images pour Georges Duhamel. A cette liste, il convient encore d'ajouter une dernière œuvre : *Autres précisions sur Mallarmé et Inédits* qu'il voulut bien m'adresser « avec son souvenir très affectueux ».

L'Académie Française se devait de l'appeler et je garde précieusement son *Entretien au bord du fleuve*, qui rassemble son discours de réception et la réponse de Georges Duhamel. On y lit, repris par Mondor, que « le beau ne peut se résumer »... et l'on y trouve aussi cette émouvante déclaration sur la présence « des livres de Messieurs les écrivains, qui occupaient dans les bagages des hommes de guerre, parmi d'humbles objets, une place la mieux réservée ».... Et j'aime cette réplique de Duhamel : « Monsieur, la vie vous a refusé peu de choses : Vous êtes le premier chirurgien élu par notre Compagnie. »

Dessinateur, il a illustré dix-sept Ouvrages; ses élèves n'ont-ils pas reçu, lors d'événements heureux de leur vie, une « rose » finement ciselée par Henri Mondor ?

Historien, il consacra à son maître, Paul Lecène, des pages d'une rare perfection. Il ne faut pas omettre ses livres sur Pasteur, sur Dupuytren, sur René Leriche. Son Ouvrage *Grands Médecins, presque tous* n'est-il pas en bonne place dans toutes les bibliothèques médicales, où le lecteur est sûr de « trouver le miel dont il a besoin » ?

Mais c'est surtout le chirurgien qui nous retiendra. J'ai eu le privilège de rencontrer Henri Mondor durant notre internat des Hôpitaux, lui, préparant et remportant la médaille d'or : j'étais alors jeune interne provisoire, admirant cet aîné qui savait encourager, conseiller, protéger les débutants. Lui-même a précisé son attitude : « Touché par une gravité très souriante... il m'arrivait dans une salle de garde assez dissipée, d'encourager les vertus des benjamins, avec une sollicitude d'aîné admiratif ».

J'ai suivi son ascension : Chirurgien des Hôpitaux, Professeur agrégé, Professeur de Pathologie chirurgicale, puis Professeur de Clinique chirurgicale et titulaire de la Chaire de la Salpêtrière, déjà illustrée par notre confrère Antonin Gosset, de même que j'ai eu la très grande joie d'applaudir à sa toute récente nomination à l'Académie des Sciences.

L'étude de ses sept livres de Pathologie chirurgicale, la lecture de ses diverses épreuves de Titres et Travaux scientifiques sont instructives et permettent aisément de suivre la portée, l'utilité, le brillant de ses magnifiques efforts.

Par son étendue, son originalité, sa puissance didactique, l'œuvre d'Henri Mondor est unique dans la littérature médicale. Dès sa thèse inaugurale en 1913, il se faisait novateur et cette fois dans un des chapitres jusque-là les plus fermés de la technique chirurgicale : l'opération radicale pour cancer du rectum. Pour la première fois en France, il montrait, grâce à de précieuses constatations anatomiques, que l'exérèse de ces cancers par le périnée — par voie basse comme on disait volontiers — ne pouvait prétendre qu'à d'éphémères succès. Il prouvait que la voie

haute abdominale n'était pas celle de l'orgueil ou de l'aventure, mais de l'honnêteté. Que de fois verra-t-on, dans son œuvre, cette rigueur scientifique ne s'embarrasser dans son affirmation, ni des préjugés d'école, ni des soucis de carrière ? Il ne fallait rien moins qu'un certain courage au jeune homme presque encore étudiant pour oser élever publiquement une aussi vigoureuse condamnation contre les voies de la routine. Près de cinquante ans plus tard, rien n'a été retranché de cet adroit plaidoyer dont l'architecture et le style laissent deviner l'écrivain dans sa maturité.

Bientôt la guerre lui permit de montrer que le courage physique ne le cédait en rien chez lui à l'intrépidité morale. Il n'eut de cesse de devenir soldat : refusé comme combattant, il doit accepter de servir comme médecin. Dès lors, au gré des affectations (ambulances de l'Armée de Soissons, de celle de Verdun, de celle d'Italie et de celle de Champagne), il ne devait plus quitter le front et y marquer sa prescience de l'avenir par plusieurs publications sur la suture primitive des plaies de guerre et le traitement des plaies des vaisseaux. Son intérêt pour cette chirurgie ne devait jamais se démentir. Qui saurait oublier l'éblouissante conférence qu'il prononça en 1926 devant la Fédération des Médecins de Réserve sur les plaies du cœur ? Un précieux signe original (auquel les auteurs allemands donnèrent déjà le nom de signe de Mondor) y figure : la distension énorme ou la déplétion des veines jugulaires, l'extrême faiblesse ou la conservation du pouls suivant la position couchée ou assise du blessé.

J'ai cru devoir rapporter à ce sujet ce que son maître Henri Hartmann lut ici un jour (1945), dans un rapport qu'on retrouve dans les Archives de l'Académie des Sciences.

« Des observations purement cliniques d'Henri Mondor, je ne vous en citerai qu'une, celle d'un blessé qu'il vit un soir, alors qu'il était chirurgien de garde dans un centre hospitalier de la Meuse en 1916. Le blessé, qui avait reçu une balle dans la poitrine, était assis sur son lit et asphyxiait. Le faisant étendre doucement pour l'examiner, il vit son angoisse augmenter, ses jugulaires devenir énormes, la dilatation veineuse envahir le cou, la face, le pouls devenir petit et filant. Lorsque le blessé fut de nouveau assis, la cyanose disparut. Henri Mondor pensa qu'il s'agissait d'une compression des oreillettes par un épanchement intra-péricardique mobile, ce que confirma immédiatement l'opération qui permit de suturer une plaie du cœur ».

S'il était une justification à ces rapports devant les congrès que d'aucuns tiennent pour scholastiques, ce serait bien celui qu'Henri Mondor présenta en 1928 devant les chirurgiens de France. Sur l'arthrite gonococcique, presque tout était confus et sans portée pratique, mises à part les piperies de quelques thérapeutes naïfs ou prud'hommesques. Notre regretté confrère donna des lésions, de leurs symptômes, de leurs complications, une description déjà définitive.

Mais j'ai hâte d'en arriver au maître livre de sa vie, ces *Diagnostics urgents* dont plus de 30 000 exemplaires en France et des traductions dans toutes les langues devaient, de 1930 à nos jours, attester l'audience et la pérennité. Une précieuse monographie vite épuisée, « les ulcères perforés de l'estomac et du duodénum » avait montré le précoce attachement du jeune chirurgien des Hôpitaux à l'étude des affections abdominales qui, la plupart, faute d'une intervention chirurgicale obtenue sans délai, font succomber les malades en quelques heures. Dans ce traité qu'il nommait modestement de « clinique journalière », le choix de la détermination opératoire de l'heure chirurgicale était sa constante préoccupation. Ses descriptions cliniques sont presque toutes devenues si célèbres qu'il n'est de mémoire qui puisse se passer de les citer. Que de vies furent sauvées par des praticiens ou des spécialistes qui devaient leur décision sans retard aux formules éclatantes, aux récits vivants, aux aphorismes sans appel de ce classique du livre français moderne ! Ce précieux volume, Saint-Exupéry, au lendemain d'un grave accident d'avion, devait le trouver entre les mains du chirurgien brésilien qui le soignait à plusieurs milliers de kilomètres de Paris.

Préoccupé d'améliorer les possibilités du diagnostic dans les affections urgentes de l'abdomen, Henri Mondor, le premier en France, devait s'attacher à étudier le secours de l'examen radiologique jusque-là volontiers délaissé. Il peut montrer, écrivait-il dès 1943, au cours des toutes premières heures d'une perforation typhique, d'une perforation d'ulcère, d'une lésion traumatique de l'abdomen, d'une occlusion intestinale, d'une pancréatite, des signes de certitude. Bien qu'il ajoutat modestement « notre Ouvrage vise moins à apporter une première somme qu'un instrument de travail », l'avenir de vingt années a ratifié toutes ses conclusions sans dissiper ses interrogations.

Henri Mondor a publié tant de travaux et de si exceptionnels, qu'on se sent désarmé à vouloir en présenter le reflet : par exemple, ce livre des *Avortements mortels* qui isolait pour la première fois d'une nosologie obscure des descriptions cliniques précises correspondant à des lésions anatomiques aussi étroitement analysées. Ou encore ses multiples publications de gynécologie, de pathologie osseuse, abdominale ou vasculaire. Un même souci de recherche et d'originalité, servi par une prodigieuse faculté d'observation, une érudition d'autant plus étendue qu'elle était moins étalée, une intelligence vive, subtile et d'une rigueur implacable s'y retrouvent sans défaillance. Jeune interne, on lui doit la description au cours des fractures du calcanéum d'un signe excellent, l'ecchymose de la plante du pied, qu'avec beaucoup d'humour il appelait l'ecchymose des séducteurs. Moins injuste une autre fois, la littérature médicale a donné son nom à ces phlébites en cordon de la paroi thoracique dont il présentait, en 1944, les premiers exemples. La maladie d'Henri Mondor est devenue maintenant un vocable universellement accepté dans le monde entier, de l'Angle-

terre et des États-Unis à la Russie, de l'Amérique Latine à l'Extrême-Orient.

Mais qui peut prétendre dresser une limite aux publications scientifiques d'Henri Mondor ? Toute sa vie de professeur, de chef d'école, il l'a passée à susciter parmi ses élèves d'innombrables recherches pour lesquelles, sans limites, il leur fournissait idées et moyens de travail. Sa collection de monographies chirurgicales apportait jusqu'à ces tout derniers mois encore, l'écho de son enseignement et de son rayonnement. Sept professeurs de chirurgie de la Faculté de Médecine, un Professeur d'Anatomie pathologique, 21 agrégés, 40 chirurgiens des Hôpitaux de Paris, se réclament à juste titre de son enseignement et de son exemple. Son équipe si dévouée ne réalise-t-elle pas une grande et magnifique famille spirituelle ? C'est le chef le plus incontesté qu'ait connu l'École chirurgicale française qui disparaît aujourd'hui. Et c'est seulement maintenant que nous pouvons mesurer la perte immense qu'a faite la science médicale.

Je ne voudrais pas clore cette notice sans citer le jugement que portait ici, sur Henri Mondor, notre distingué confrère François d'Allaines il y a quelques mois à peine : « L'œuvre considérable d'un grand travailleur, œuvre dominée par la recherche clinique et la notion de l'utilité pratique. Dans ce domaine, tout a été nouveau, au-delà des notions acquises et des problèmes connus ». Et le Professeur Pasteur-Vallery-Radot nous le présentait il y a quelques jours comme « grand chirurgien, éblouissant auteur, charmant dessinateur. Il était l'humaniste dans toute l'acception du terme.... Il était le plus tendre, le plus compréhensif des amis ».

MESSIEURS,

En écoutant la lecture des feuilles qui précèdent, ne concluez pas à une dispersion du talent. Devant cette œuvre certes variée, mais solide, brillante, utile, de portée et de qualités exceptionnelles, devant cette haute personnalité si élégante qui n'excluait pas des sentiments de fidèle attachement à ses amis, je n'hésite pas à reprendre cette phrase de Léonard de Vinci : « *La tempête de la mer ne fait pas autant de bruit avec son mugissement, que ne fait le désir insatiable de savoir dans le cœur humain.* »

(1) Écrite le 9 avril 1962, prononcée devant l'Académie des Sciences, dans sa séance du 30 avril 1962.

CORRESPONDANCE.

M. **VINCENZO ARANGIO-RUIZ**, Président de la **FONDATION EUGENIO BALZAN**, à Rome, annonce que cette Fondation décernera, en 1963, cinq prix dont un pour les Mathématiques et un pour la Biologie générale d'un montant global de plus de 1 million de Francs suisses.

Il invite l'Académie à présenter, avant le 30 juin 1962, les suggestions qu'elle jugerait utiles.

L'Académie est informée de la Journée Nationale **Jean Perrin** qui aura lieu le 4 mai 1962 et de l'hommage qui lui sera rendu au Panthéon, au Palais de la Découverte et à la Sorbonne.

M. **Maurice Tessier** adresse des remercîments pour la distinction accordée à ses travaux en 1961.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Corps of engineers, U. S. Army. Army map service. *Lunar Map* 1 : 2 500 000. *Mare Nectaris-Mare Imbrium* (trois versions).

2° *On the* in vitro *metabolism of labeled glucose in normal and psoriatic skin slices.* Akademisk avhandling av C.-G. Herdenstam (Thèse, Uppsala).

3° *Some aspects of the growth and enzyme formation of* Escherichia coli. Inaugural dissertation by Bengt v. Hofsten (Thèse, Uppsala).

4° *On the application of a* 185 MeV *proton beam to experimental cancer therapy and neurosurgery. A biophysical study.* Inaugural dissertation by Börje Larsson.

5° *Étude analytique de l'épidémiologie du scolyte des graines de café,* Stephanoderes Hampei *Ferr., en Côte d'Ivoire.* Proefschrift door Johannes Henricus Gerardus Ticheler (Thèse, Wageningen).

6° Université de Moscou. *Sbornik troudov geologitcheskogo Fakul'teta Moskovskogo Universiteta.* (*K XXI sessii mejdounarodnogo geologitcheskogo Kongressa.*) (*Recueil des travaux de la Faculté de géologie de l'Université de Moscou. Pour la* 21e *session du Congrès géologique international.*)

7° Id. *Sbornik stateï po voprosam gidrogeologii i injenernoï geologii* (*Recueil d'articles sur des questions d'hydrogéologie et géologie appliquée*).

8° Oleg Ivanovitch Mamaev. *Noulevaja dinamitcheskaja poverkhnost' Mirovogo Okeana* (*Surface dynamique lévogyre de l'Océan Pacifique*).

9° Vladilen Grigor'evitch Grigor'janz. *Vvedenie v kours radiolokatsionnoï apparatoury* (*Introduction au cours d'appareillage de radiolocalisation*).

10° Boris Nikolaevitch Begounov. *Geometritcheskaja optika* (*Optique géométrique*).

11° Aleksandr Aleksandrovitch Semenov. *Teorija elektromagnitnykh voln* (*Théorie des ondes électromagnétiques*).

12° MIKHAIL GEORGIEVITCH VALJACHKO. *Geokhimitcheskie zakonomernosti formirovanja mestorojdeniï kaliïnykh soleï* (*Régularité géochimique de la formation des gisements de sels de potasse*).

13° KLARA PETROVNA MEL'NIKOVA. *Razvitie sovetskogo grountovedenija v sviazi s dorojnym i gidrotekhnitcheskim stroitel'stvom* (*Développement de l'aménagement du sol soviétique en liaison avec la construction des routes et des barrages*).

14° MARIA AL'FREDOVNA GLAZOVSKAJA, ALEKSANDRA ALEKSANDROVNA MAKOUNINA, IRINA ALEKSEEVNA PAVLENKO, MARGARITA GEORGIEVNA BOJKO, IRINA PAVLOVNA GAVRILOVA. *Geokhimija landchaftov i poiski poleznykh iskopaemykh na ioujnom Ourale* (*Géochimie de la région et recherches des fossiles utiles dans le sud de l'Oural*).

15° ALEKSANDR ALEKSANDROVITCH OGIL'VI. *Geofizitcheskie metody issledovaniï* (*Méthode géophysique d'exploration*).

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Réfractivité, dispersion, rotativité.* Note (*) rectificative de M. **René de Mallemann.**

A la Note parue récemment ([1]) sous le même titre, il y a lieu de remplacer le tableau de la page 2269, par le suivant :

A titre d'exemple, nous avons fait les calculs et déterminé γ pour *l'azote* N^2. Les constantes R_0 et β sont obtenues à partir des valeurs A et B indiquées dans les tables pour la réfraction du gaz. On trouve (en rapportant R_0 au volume *moléculaire*) :

$$[R_0]_M = 4{,}34, \qquad \beta = 8{,}55.10^{-32}, \qquad \gamma = 0{,}73.10^{-62}.$$

En prenant $k = 0{,}125.10^7$ *constant*, on obtient les résultats ci-dessous :

(λ en mμ).		900.	578.	546.	436.	400.
$10^6[\Omega]_M$(rad.)	calculé.....	16,4	41,0	46,0[7]	74,4	89,6
	observé	16,6	41,0	46,0[4]	73,7	89,0
Disper. rot.	calculé.....	0,40	1	1,12[4]	1,81	2,18
	observé	0,40[6]	1	1,12[3]	1,79[6]	2,17

(Les dispersions « observées » sont les nombres d'Ingersoll).

(*) Séance du 25 avril 1962.

([1]) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2265.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Sur le problème d'application universelle de M. Bourbaki* ([1]). Note (*) de M. **Isidore Fleischer**, présentée par M. René Garnier.

Un problème quelque peu plus universel que celui du titre est considéré. On le traite ici dans le cadre des catégories, c'est-à-dire d'une façon plutôt extensive.

Rappelons qu'une catégorie ([2]) est un groupoïde partiel associatif dont tout élément (ou morphisme) a des unités à gauche et à droite. Nous aurons à considérer un concept qui a même parenté à la notion de catégorie que celui de bimodule à celle d'anneau. Soient Γ et Δ deux catégories et E une classe d'objets admettant Γ (respectivement Δ) comme « opérateurs » à gauche (respectivement à droite). Précisément, on suppose que tout objet ε de E détermine de façon unique comme unité à gauche une unité dans Γ qui se compose à droite avec un γ si et seulement si $\gamma\varepsilon$ est défini, et dualement pour la multiplication à droite par Δ; en outre, le produit est supposé associatif dans un sens évident. Intuitivement, les objets de E peuvent être regardés comme des applications des objets de Γ dans ceux de Δ permettant la composition avec les morphismes des deux côtés (à condition d'écrire toute application, comme il sera fait dans la suite, à droite de son argument).

Il sera suggestif d'employer un langage algébrique : on dira par exemple que $\gamma\varepsilon\delta$ est multiple de ε (cette relation s'avérant réflexive et transitive). Ceci étant, on dit que E admet une *solution du problème universel* si elle est monogène, tout générateur s'appelant alors *objet universel.*

Deux objets universels sont des multiples l'un de l'autre, ce qu'on exprimera en disant qu'ils sont associés. On obtient tous les associés de ε en le multipliant par des paires (γ, δ) inversibles modulo le groupe des paires laissant fixe ε. (Il s'agit ici de la sous-catégorie de la catégorie produit de Γ par la catégorie duale à Δ engendrée par les paires d'unités correspondant aux objets de E; sous-catégorie dont les morphismes sont appliqués homomorphiquement sur les multiplicateurs de E.) Si ce groupe se compose exclusivement des paires de morphismes inversibles, l'objet universel sera unique, à des équivalences dans Γ et Δ près; s'il se réduit à l'unité, ces équivalences seront en plus uniques.

Pour étudier l'existence des objets universels, supposons que E contient un ensemble l'engendrant (c'est-à-dire, cofinal pour le préordre de divisibilité). Si chacun de ces sous-ensembles totalement ordonnés pour la divisibilité est borné (ce qui sera le cas si E admet des « limites projectives »

car alors tout sous-ensemble bien ordonné admet un suprémum) on trouve des objets maximaux; si en plus le préordre est filtrant (deux éléments ont toujours un diviseur commun), tout objet maximal est universel. Ces conditions sont en particulier vérifiées si E admet des produits arbitraires, ce qui veut dire que tout sous-ensemble a un plus petit diviseur commun. Il est d'ailleurs permis de chercher l'ensemble cofinal parmi les classes d'objets associés.

Voyons maintenant comment le problème traité par M. Bourbaki se situe parmi ces résultats.

Choisissons pour Γ la catégorie triviale consistant en une seule unité, pour Δ la catégorie des structures d'espèce Σ, et pour E les α-applications de l'unique objet de Γ dans les objets de Δ. Alors l'axiome (AU'_I) exprime la définition de l'objet universel, tandis que (AU'_{II}) exigeant l'unicité des morphismes l'appliquant sur ses multiples, a pour conséquence la trivialité du groupe laissant fixe un tel objet. En outre, les hypothèses (CU'_I) et (CU'_{II}) veulent dire que E admet des produits arbitraires; (CU_{III}) d'une part garantit la cofinalité des Σ-ensembles dont le cardinal est au plus égal à $\mathfrak{a}$, qui s'appliquent sur un ensemble quand on identifie les objets associés; et d'autre part, pose l'unicité des morphismes appliquant un tel objet — donc tout objet universel — sur ces multiples. (L'unicité des morphismes pour toute multiplication dans E, une sorte de règle de simplification, équivaudrait à l'isomorphie de l'application des morphismes de la sous-catégorie mentionnée plus haut.)

A titre d'exemple où fonctionne Γ et où l'isomorphisme entre deux objets universels n'est pas unique, construisons l'enveloppe injective d'un module M. Soit $\mathfrak{M}$ la catégorie des modules sur l'anneau de M. Dans la catégorie $\mathfrak{I}$ des injections de M (dont les objets sont des surmodules de M muni de l'injection canonique et les morphismes ceux de $\mathfrak{M}$ laissant fixes M), soit Γ la sous-catégorie de celles qui ne permettent de composition qu'avec des injections. Choisissons pour Δ la catégorie vide, de sorte qu'on puisse identifier les objets de E aux objets de Γ. Un objet universel n'est alors autre chose qu'une enveloppe injective [*voir* ([3]); les considérations qui suivent sont en effet une reformulation catégorie théorique de cette démonstration]. Un morphisme de Γ laissant fixe un objet universel sera un automorphisme induisant l'identité sur M; il y aura donc isomorphisme non nécessairement unique entre objets universels.

Afin d'établir l'existence, notons que tout morphisme de $\mathfrak{I}$ se compose avec un autre à droite (en prendre un dont le noyau est maximal) dont l'objet d'arrivée est dans E. On en tire, d'une part que toute injection d'un objet universel se prolonge en une surjection, propriété caractéristique des objets injectifs dans $\mathfrak{M}$; et d'autre part, qu'on peut passer des bornes supérieures dans $\mathfrak{I}$ à celles dans E. Or $\mathfrak{I}$ est visiblement fermée par rapport aux limites inductives et deux quelconques de ses objets sont bornés comme on voit en prenant une image homomorphe convenable

de leur somme directe. Reste à démontrer que la puissance des objets de E est bornée. Ceci peut se faire pour un module unitaire en construisant un objet injectif dans $\mathfrak{J}$ comme dans ([3]); mais aussi directement, en notant que dans un objet de E tout sous-module monogène a sur M une trace non triviale; d'où la possibilité d'appliquer ses éléments biunivoquement dans les suites strictement croissantes d'idéaux de l'anneau munies d'homomorphismes dans M.

(*) Séance du 25 avril 1962.

([1]) Livre I, chap. 4, p. 43.

([2]) A. GROTHENDIECK, *Tôhoku Math. J.*, 9, 1957, p. 122.

([3]) B. ECKMANN et A. SCHOPF, *Archiv der Math.*, 4, 1953, p. 75.

(*Université de Clermont-Ferrand.*)

AUTOMATIQUE THÉORIQUE. — *Sur le principe de Pontryagin.* Note (*) de M. **Robert Pallu de la Barrière**, présentée par M. Maurice Roy.

Le principe de Pontryagin est étendu au cas où l'espace des états est un espace de Banach avec un critère final non linéaire et au cas où l'espace des états est une variété différentiable. Certaines autres définitions de l'optimalité de la fonction de commande sont examinées.

1. Soit un système dont l'évolution est régie par l'équation différentielle

$$\frac{dX(t)}{dt} = f(X(t), U(t)) \quad \text{pour} \quad t \in [o, T], \tag{1}$$

avec la condition initiale $X(o) = x_0$.

L'état $X(t)$ à un instant t appartient à un espace de Banach H. La commande $U(t)$ appartient à un espace topologique K. La fonction $U(t \to U(t))$ appartient à l'espace Φ des fonctions définies sur $[o, T]$, continues par morceaux, telles que X soit définie sur $[o, T]$. La fonction f est supposée continue et ayant une dérivée partielle continue f'_x par rapport à la première variable.

Soit g une fonction différentiable sur H, à valeurs scalaires. La commande $\tilde{U}$ sera dite maximale (pour l'objectif final g et la position initiale x_0) si $g(X(T))$ a un maximum pour $U = \tilde{U}$.

On suppose $g'(\tilde{X}(T)) \neq o$. Soit $\tilde{P}$ la fonction définie sur $[o, T]$, différentiable par morceaux, solution de l'équation différentielle

$$\frac{d\tilde{P}(t)}{dt} = -f'^{*}_x(\tilde{X}(t), \tilde{P}(t))\tilde{P}(t) \tag{2}$$

avec la condition finale $\tilde{P}(T) = g'(\tilde{X}(T))$.

Théorème. — *Pour que $\tilde{U}$ soit maximale, il est nécessaire qu'à tout instant t ou $\tilde{U}$ est continue, on ait*

$$\langle f(\tilde{X}(t), \tilde{U}(t)), \tilde{P}(t) \rangle = \max_{u \in K} \langle f(\tilde{X}(t), u), \tilde{P}(t) \rangle. \tag{3}$$

Démonstration. — Soit $t_0 \in]o, T]$ tel que $\tilde{U}$ soit continue en t_0. Soit $\xi \in H$ et $X(t, \xi)$ la solution définie dans $[t_0, T]$ de l'équation

$$\frac{dX}{dt} = f(X(t), \tilde{U}(t))$$

telle que $X(t_0) = \xi$. [Cette solution est définie pour ξ appartenant à un voisinage de $\tilde{X}(t_0)$.] L'application $\xi \to X(T, \xi)$ est dérivable et a pour dérivée la résolvante calculée en t_0 et T de l'équation linéarisée de (1) pour $U = \tilde{U}$, au voisinage de $\tilde{X}$. L'application $\tilde{P}(T) \to \tilde{P}(t_0)$ n'est autre que la transposée de cette dérivée. On a par suite

$$dg(X(T, \xi)) = \langle dX(T, \xi), \tilde{P}(T) \rangle = \langle d\xi, \tilde{P}(t_0) \rangle.$$

Supposons alors qu'il existe $u \in K$ tel que

$$\langle f(\tilde{X}(t_0), u) - f(\tilde{X}(t_0), \tilde{U}(t_0)), \tilde{P}(t_0) \rangle > 0.$$

Soit $\tau > 0$ tel que $\tilde{U}$ soit continue sur $[t_0 - \tau, t_0]$ et que soit définie sur ce même intervalle la solution X_τ définie par la même condition initiale $X_\tau(0) = x_0$ et la fonction de commande U_τ suivante : $U_\tau(t) = \tilde{U}(t)$ pour

$$t \in [0, t_0 - \tau] \cup [t_0, T] \quad \text{et} \quad U_\tau(t) = u \quad \text{pour} \quad t \in [t_0 - \tau, t_0],$$

on a alors

$$X_\tau(t_0) = \tilde{X}(t_0) + \tau [f(\tilde{X}(t_0), u) - f(\tilde{X}(t_0), \tilde{U}(t_0))] + o(\tau)$$

et par suite

$$\frac{dg(X_\tau(T))}{d\tau} = \langle f(\tilde{X}(t_0), u) - f(\tilde{X}(t_0), \tilde{U}(t_0)), \tilde{P}(t_0) \rangle > 0,$$

ce qui contredit l'hypothèse d'optimalité de $\tilde{U}$ et termine la démonstration.

2. Par des démonstrations analogues, il est possible de traiter les cas suivants :

a. L'espace H est une variété différentiable de classe C^2. Dans ce cas $\tilde{P}(t)$ est un élément de l'espace cotangent à H en $\tilde{X}(t)$.

b. L'objectif g est de la forme $g = \inf_{i \in I} (g_i)$, les fonctions g_i constituant une famille finie de fonctions différentiables sur H (espace de Banach ou variété de classe C^2). Soit J l'ensemble des indices j tels que $g_j(\tilde{X}(T)) = \inf_{i \in I} g_i(\tilde{X}(T))$. On suppose les éléments $g'_j(\tilde{X}(T))$ linéairement indépendants. Soit $\tilde{P}_j$ les solutions de (2) définies par les conditions finales

$$\tilde{P}_j(T) = g'_j(\tilde{X}(T)) \quad \text{et} \quad \tilde{P}(t) = \inf_{j \in J} \{ \tilde{P}_j(t) - \langle f(\tilde{X}(t), \tilde{U}(t)), \tilde{P}_j(t) \rangle \}.$$

La condition (3) est alors une condition nécessaire de maximalité de $\tilde{U}$.

c. *Optimum au sens de Pareto*. — Les fonctions g_i étant toujours une famille finie de fonctions différentiables, supposons les $g'_i(\tilde{X}(T))$ linéairement indépendantes.

Soit $\tilde{P}_i$ les solutions de (2) définies par les conditions finales $P_i(T) = g'_i(\tilde{X}(T))$. Pour que $g_i(X(T)) > g_i(\tilde{X}(T))$ entraîne $g_j(X(T)) \leq g_j(\tilde{X}(T))$ pour tout $j \neq i$, il est nécessaire qu'à tout instant t où $\tilde{U}$ est continue,

$$\langle f(\tilde{X}(t), u) - f(\tilde{X}(t), \tilde{U}(t)), \tilde{P}_i(t) \rangle > 0$$

entraîne

$$\langle f(\tilde{X}(t), u) - f(\tilde{X}(t), \tilde{U}(t)), \tilde{P}_j(t) \rangle \leq 0 \quad \text{pour} \quad j \neq i.$$

d. *Cas compétitif*. — L'espace K est le produit de deux espaces topologiques K_1 et K_2.

Soit $U(t) = \{ U_1(t), U_2(t) \}$. Pour que $\tilde{U} = \{ \tilde{U}_1, \tilde{U}_2 \}$ soit un point-selle pour la fonction $g(X(T))$ il est nécessaire que pour tout t ou $\tilde{U}$ est continue, $\tilde{U}(t)$ soit un point-selle pour la fonction

$$u = \{ u_1, u_2 \} \to \langle f(\tilde{X}(t), u), \tilde{P}(t) \rangle.$$

Si $K = K_1 \times \ldots \times K_p$, on obtient aisément une condition nécessaire pour que $\tilde{U}\left(t \to \{ \tilde{U}_1(t), \ldots, \tilde{U}_p(t) \}\right)$ soit un point de Nash pour des fonctions différentiables $g_1, \ldots, g_p$.

(*) Séance du 25 avril 1962.

ASTROPHYSIQUE. — *Calcul de quelques sections de choc dans* Fe XIV. Note de (*) M. **Oleg Bely**, présentée par M. André Danjon.

Les méthodes de Racah sont employées pour pouvoir appliquer l'approximation de Coulomb-Born dans le cas des atomes complexes. Les résultats sont appliqués au Fe XIV, où les sections $^2P^0 \to {}^2D$ et $^2P^0 \to {}^2S$ sont calculées.

Nous savons qu'à l'approximation de Coulomb-Born I, la section inélastique est (1) :

$$Q = \frac{1}{2k_i^2}\,\frac{1}{\omega_{\alpha LS}} \sum_{\substack{ll'\,L^T S^T \\ M_S^T M_L^T}} |T(\Gamma,\Gamma')|^2 \qquad T(\Gamma,\Gamma') = 4i\int_0^\infty F_{k_i l}(r)\, V_{\Gamma\Gamma'}(r)\, F_{K_f l'}\,dr,$$

$$V_{\Gamma\Gamma'}(r_{N+1}) = \int_0^\infty \Psi_\Gamma^\star[r^{(N+1)}]\left[\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{r_{N+1,i}}\right]\Psi_{\Gamma'}[r^{(N+1)}]\,dr^{(N+1)},$$

$$\Psi_\Gamma[r^{(N+1)}] = \sum_\gamma \langle\gamma\,|\,\Gamma\rangle\,\Psi_\gamma[r^{(N+1)}] = \sum_\gamma \langle\gamma\,|\,r\rangle\,\Psi\left(\alpha L M_L S M_S\,\middle|\,\vec{R}\right)\delta(m_s,\sigma_{N+1})\,Y_l^m(\hat{r}_{N+1}).$$

L'indice (N+1) est attaché à l'électron collisionnel. Le potentiel $V_{\Gamma\Gamma'}(r_{N+1})$ peut encore s'écrire :

$$V_{\Gamma\Gamma'}(r_{N+1}) = \left\langle \alpha L S l \tfrac{1}{2} L^T M_L^T S^T M_S^T \,\middle|\, \sum_{i=1}^{N}\frac{1}{r_{N+1,i}} \,\middle|\, \alpha' L' S' l' \tfrac{1}{2} L^{T'} M_L^{T'} S^{T'} M_S^{T'} \right\rangle.$$

Le produit scalaire portant sur toutes les variables sauf r_{N+1}. Nous nous plaçons en couplage L-S, donc les variables de spin et d'espace sont indépendantes, nous pouvons donc changer de représentation pour les spins

$$\begin{aligned}
V_{\Gamma\Gamma'}(r_{N+1}) &= \delta(S^T,S^{T'})\,\delta(S,S')\,\delta(M_S^T,M_S^{T'}) \\
&\quad\times \left\langle \alpha L S l \tfrac{1}{2} L^T M_L^T S^T M_S^T \,\middle|\, \sum_{i=1}^{N}\frac{1}{r_{N+1,i}} \,\middle|\, \alpha' L' S' l' \tfrac{1}{2} L^T M_L^T S^T M_S^T \right\rangle \\
&= \sum_{\substack{M_s m_s \\ M'_s m'_s}} \delta(S^T,S^{T'})\,\delta(M_S^T,M_S^{T'})\,\delta(S,S') \left\langle S \tfrac{1}{2} M_s m_s \,\middle|\, S^T M_S^T \right\rangle \left\langle S \tfrac{1}{2} M'_s m'_s \,\middle|\, S^T M_S^T \right\rangle \\
&\quad\times \left\langle \alpha S M_S L \tfrac{1}{2} m_s l L^T M_L^T \,\middle|\, \sum_{i=1}^{N}\frac{1}{r_{N+1,i}} \,\middle|\, \alpha' S M'_S L' \tfrac{1}{2} m'_s l' L^T M_L^T \right\rangle \\
&= \sum_{M_s m_s} \delta(S^T,S^{T'})\,\delta(M_S^T,M_S^{T'})\,\delta(S,S') \left[\left\langle S \tfrac{1}{2} M_s m_s \,\middle|\, S^T M_S^T \right\rangle\right]^2 \\
&\quad\times \left\langle \alpha S M_S L \tfrac{1}{2} m_s l L^T M_L^T \,\middle|\, \sum_{i=1}^{N}\frac{1}{r_{N+1,i}} \,\middle|\, \alpha' S M_S L' \tfrac{1}{2} m_s l' L^T M_L^T \right\rangle.
\end{aligned}$$

Nous allons transformer $\sum_{i=1}^{N} 1/r_{N+1,i}$:

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{r_{N+1,i}} = \sum_{\lambda\mu}^{N} \gamma_\lambda(r_{N+1}, r_i)\, C_{-\mu}^{(\lambda)}(\hat{i})\, C_{\mu}^{(\lambda)}(\hat{r}_{N+1});$$

$$= \sum_{\lambda}\left[\sum_{\mu}(-)^{\mu}\left(\sum_{i=1}^{N}\gamma_\lambda(r_{N+1}, r_i)\, C_{-\mu}^{\lambda}(\hat{i})\right) C_{\mu}^{\lambda}(\hat{r}_{N+1})\right];$$

$$C_{\mu}^{(\lambda)}(\hat{i}) = \left[\frac{4\pi}{2\lambda+1}\right]^{\frac{1}{2}} Y_{\lambda}^{\mu}(\hat{i}) \qquad \gamma_\lambda(r_{N+1}, r_i) = \frac{r_<^{l}}{r_>^{\lambda+1}}.$$

Nous voyons que $\sum_{1}^{N} 1/r_{N+1,}$ se met sous la forme d'une somme de produits scalaires d'opérateurs tensoriels, les premiers agissant sur les variables angulaires des électrons atomiques, les seconds sur les variables angulaires de l'électron incident. On peut transformer cette expression et l'on a :

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{r_{N+1,i}} = \sum_{\lambda}\left(\sum(-)^{\mu} U_{-\mu}^{\lambda}(\hat{R})\, C_{\mu}^{\lambda}(\hat{r}_{N+1})\right)$$

$$= \sum_{l}(U^{(\lambda)}.C^{(\lambda)}) = \sum_{\lambda}(-)^{l+L'-L^T}\delta_{L^T,L^T}\,\delta_{M_L^T,M_L^{T'}}\, W(l, L, l', L'; L^T\lambda)$$

$$\times \left(\tfrac{1}{2} m_s l \,\|\, C^{(\lambda)} \,\|\, \tfrac{1}{2} m_s l'\right)(\alpha SM_S L \,\|\, U^{(\lambda)} \,\|\, \alpha' SM_S L')$$

$(\alpha j \,\|\, A^{(\lambda)} \,\|\, \alpha j')$ sont les éléments de matrice réduits de l'opérateur tensoriel $A^{(\lambda)}$ qui est défini par

$$\langle \alpha j' m' | A_q^{\lambda} | \alpha j m \rangle = (-)^{j'-m'} (\alpha j' \,\|\, A^{(\lambda)} \,\|\, \alpha j) \begin{pmatrix} j' & \lambda & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix}$$

$\begin{pmatrix} \alpha & \beta & \gamma \\ a & b & c \end{pmatrix}$ est le symbole 3J de Wigner.

W $(abcd;\, ef)$ est relié aux symboles 6J par

$$W(abcd;\, ef) = (-)^{d+a+b+c}\begin{Bmatrix} a & b & e \\ d & c & f \end{Bmatrix}.$$

On sait qu'en couplage L-S la fonction d'onde peut se mettre sous forme $\Psi_{LM_L}(\vec{R})\chi_{SM_S}(\sigma)$ et, par conséquent, les éléments de matrice réduits seront indépendants des spins. La sommation sur les spins donnera 1. Dans le cas où l'atome considéré est formé de couches complètes plus un électron de valence la fonction d'onde est un déterminant de Slater :

$$(\alpha SM_S L \,\|\, U^{(\lambda)} \,\|\, \alpha' SM_S L') = \frac{(-)^{L}}{\begin{pmatrix} L & \lambda & L' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}} \langle \alpha SM_S L 0 | U_0^{(\lambda)} | \alpha' SM_S L' 0 \rangle \quad |L - L'| \leq \lambda \leq L + L'$$

$$= \frac{(-)^{L}}{\begin{pmatrix} L & \lambda & L' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}} \left\langle \alpha SM_S L 0 \left| \sum_{1}^{N}\gamma_\lambda(r_{N+1}, r_i)\, C_0^{(\lambda)}(\hat{i}) \right| \alpha SM_S L' 0 \right\rangle$$

$$= (-)^{L}[(2L+1)(2L'+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} L & \lambda & L' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} Y_\lambda(r_{N+1}),$$

avec

$$Y_\lambda(r_{N+1}) = \int_0^\infty \gamma_\lambda(r_{N+1}, r_i)\, P_{nL}(i)\, P_{n'L'}(i)\, dr_i$$

$$(sm_s l \| C^k \| sm_s l') = (-)^l [(2l+1)(2l'+1)]^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} l & \lambda & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix};$$

d'où

$$V_{\Gamma\Gamma'}(r_{N+1}) = \sum_\lambda f_\lambda Y_\lambda(r_{N+1}) = \sum_\lambda (-)^{L+L'-L^T}(2\lambda+1)^{-1}$$
$$\times [(2l+1)(2l'+1)(2L+1)(2L'+1)]^{\frac{1}{2}} C_{0\,0\,0}^{l\,l'\,\lambda} C_{0\,0\,0}^{L\,L'\,\lambda} W[LlL'l';\, L^T\lambda]\, Y_\lambda(r_{N+1}).$$

Dans le cas général, la fonction d'onde est une combinaison linéaire de déterminants de Slater, mais la marche du calcul est la même.

Les coefficients f_λ ont été tabulés par Percival et Seaton (²).

Γ.	Γ'.	$V_{\Gamma\Gamma'}$.	Γ.	Γ'.	$V_{\Gamma\Gamma'}$.
$^2P^0 l L^T$	$^4P\, l' L^T$	0	$^4P\, l L^T$	$^2S\, l' L^T$	0
$^2P^0 l L^T$	$^2D\, l' L^T$	$-\sqrt{\frac{5}{6}} f_1 Y_1$	$^4P\, l L^T$	$^2P\, l' L^T$	0
$^2P^0 l L^T$	$^2S\, l' L^T$	$\frac{1}{\sqrt{3}} f_1 Y_1$	$^2D\, l L^T$	$^2S\, l' L^T$	$-\frac{4}{\sqrt{10}} f_2 Y_2$
$^2P^0 l L^T$	$^2P\, l' L^T$	0	$^2D\, l L^T$	$^2P\, l' L^T$	0
$^4P\, l L^T$	$^2D\, l' L^T$	0	$^2S\, l L^T$	$^2P\, l' L^T$	0

$$\Gamma = \left(\alpha SL \tfrac{1}{2} l L^T S^T M_L^T M_S^T\right) = (\alpha SL l L^T) \quad \text{car } V_{\Gamma\Gamma'} \text{ est indépendant du reste.}$$

La configuration de $^2P^0$ est $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2\, 3p$.

La configuration des autres termes spectraux est :

$$(1s)^2 (2s)^2 (2p^6) (3s) (3p)^2.$$

Résultats au seuil :

$$Q(^2P^0 \to {}^2D) = 0{,}120\ \pi a_0^2, \qquad \bar{g} = 0{,}24;$$
$$Q(^2P^0 \to {}^2S) = 0{,}0156\ \pi a_0^2, \qquad \bar{g} = 0{,}20.$$

Le $\bar{g}$ est le même que dans (¹). Les fonctions d'ondes utilisées ont été calculées par Ch. Froese (³). Les forces d'oscillateur utilisées ont été calculées par R. H. Garstang (⁴).

(*) Séance du 2 avril 1962.

(¹) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3075.

(²) I. C. Percival et M. J. Seaton, *Proc. Phil. Soc. of Cambridge*, 53, 1957, p. 654.

(³) Ch. Froese, *M. N.*, 117, 1957, p. 615.

(⁴) A paraître aux *Annales d'Astrophysique*.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *L'atome d'hélium à l'état propre.*
Note (*) de MM. **Jean-Paul Auffray** et **Jérôme Percus**, présentée par M. Louis de Broglie.

On montre qu'il est possible de définir un état de l'atome d'hélium dans lequel la corrélation électronique — abstraction faite de la corrélation de Pauli — peut être considérée comme nulle.

Nous nous proposons de montrer, au cours de l'étude que voici, qu'il est possible de définir un état de l'atome d'hélium — que nous appellerons l'état propre — dans lequel la corrélation électronique ([1]) peut être considérée comme nulle.

Si l'on accepte cette hypothèse il en découle que la fonction d'onde électronique qui correspond à l'état propre a la forme simple

$$\Psi(1, 2) = 2^{-\frac{1}{2}}[f_1(1) f_2(2) - f_1(2) f_2(1)],$$

où 1 et 2 représentent les coordonnées des deux électrons et où les orbites électroniques $f_1(k)$ et $f_2(k)$ sont deux solutions de l'équation de Schrödinger avec un potentiel que nous prendrons de la forme

$$\mathrm{V}(\vec{r}_k) = u(\vec{r}_k) + v(\vec{r}_k)\, l_z(k)\, s_z(k) \tag{1}$$

Dans l'expression (1) $\vec{r}_k$ est le vecteur de position de l'électron k dans l'espace physique et $l_z(k)$ et $s_z(k)$ sont les opérateurs des moments angulaires d'orbite et de spin de l'électron k mesurés le long d'un axe z fixe dans l'espace. Nous désignerons par + et — les deux directions de spin opposées le long de l'axe z. Les orbites $f_1(k)$ et $f_2(k)$ peuvent alors s'écrire

$$f_1(k) = a_+(k) + b_-(k), \qquad f_2(k) = b_+^*(k) + a_-^*(k). \tag{2}$$

Nous prendrons $a_\pm(k)$ et $b_\pm(k)$ de la forme

$$a_\pm(k) = \sum_{l=0}^{l=+\infty} \sum_{m=-l}^{m=+l} c_{lm} \mathrm{A}^{\pm}_{lmm}(k), \qquad b_\pm(k) = \sum_{l=0}^{l=+\infty} \sum_{m=-l}^{m=+l} d_{lm} \mathrm{B}^{\pm}_{lmm}(k) \tag{3}$$

où les fonctions orthonormales $\mathrm{A}^{\pm}_{lm'm}(k)$ et $\mathrm{B}^{\pm}_{lm'm}(k)$ satisfont les équations ([2])

$$\begin{cases} l^2(k)\, \mathrm{A}^{\pm}_{lm'm}(k) = l(l+1)\, \mathrm{A}^{\pm}_{lm'm}(k), & l^2(k)\, \mathrm{B}^{\pm}_{lm'm}(k) = l(l+1)\, \mathrm{B}^{\pm}_{lm'm}(k)\,; \\ l_z(k)\, \mathrm{A}^{\pm}_{lm'm}(k) = m \mathrm{A}^{\pm}_{lm'm}(k), & l_z(k)\, \mathrm{B}^{\pm}_{lm'm}(k) = m \mathrm{B}^{\pm}_{lm'm}(k) \end{cases} \tag{4}$$

dans lesquelles l, m' et m sont des nombres entiers et $l^2(k)$ est l'opérateur du moment angulaire d'orbite de l'électron k.

Il n'est pas difficile de montrer que l'opérateur P (1, 2), qui projette la composante de Ψ (1, 2) correspondant à l'état quantifié fondamental $^1S_0$,

donne

$$(5)\quad P(1, 2)\Psi(1, 2)=\sum_{l=0}^{l=+\infty}\sum_{m'=-l}^{m'=+l}\sum_{m=-l}^{m=+l}(-)^{m'+m}[2(2l+1)]^{-\frac{1}{2}}$$
$$\times\{c^{*}_{lm'}c_{lm'}[A^{-}_{lm'm}(1)A^{-}_{l,-m',-m}(2)-A^{-}_{l,-m',-m}(1)A^{-}_{lm'm}(2)]$$
$$-d^{*}_{lm'}d_{lm'}[B^{-}_{l,-m',-m}(1)B^{-}_{lm'm}(2)-B^{-}_{lm'm}(1)B^{-}_{l,-m',-m}(2)]\}.$$

Dans l'équation (5), la somme $\sum_{m=-l}^{m=+l}$ correspond à la projection $[l(1)+l(2)]^2=0$. Pour plus de clarté nous poserons donc

$$(6)\quad \begin{cases} f^{a}_{lm'}(1, 2)=[2(2l+1)]^{-\frac{1}{2}}\sum_{m=-l}^{m=+l}(-)^{m}[A^{-}_{lm'm}(1)A^{-}_{l,-m',-m}(2)-A^{-}_{l,-m',-m}(1)A^{+}_{lm'm}(2)],\\ f^{b}_{lm'}(1, 2)=[2(2l+1)]^{-\frac{1}{2}}\sum_{m=-l}^{m=+l}(-)^{m}[B^{-}_{l,-m',-m}(1)B^{-}_{lm'm}(2)-B^{-}_{lm'm}(1)B^{+}_{l,-m',-m}(2)].\end{cases}$$

L'équation (5) prend alors la forme simple

$$(7)\quad P(1, 2)\Psi(1, 2)=\sum_{l=0}^{l=+\infty}\sum_{m'=-l}^{m'=+l}(-)^{m'}[c^{*}_{lm'}c_{lm'}f^{(a)}_{lm'}(1, 2)-d^{*}_{lm'}d_{lm'}f^{(b)}_{lm'}(1, 2)].$$

On voit que le développement (7) ne peut contenir, au maximum, que $2(2l+1)$ termes ayant une valeur donnée de l. On notera, en outre, que le premier terme du développement doit nécessairement avoir un coefficient positif tandis que le deuxième terme doit avoir un coefficient négatif.

Nous avons construit un développement de cinq termes ([3]), de la forme (7), satisfaisant aux conditions qui viennent d'être décrites. Nous avons adopté, pour la dépendance radiale des fonctions $A^{\pm}_{lm'm}(k)$ et $B^{\pm}_{lm'm}(k)$ la forme $\sum_j w_j r_k^{n_j-1}e^{-\alpha_j r_k}$, où r_k est la distance de l'électron k au noyau, où w_j et α_j sont des paramètres et n_j des nombres entiers. Nous avons calculé l'énergie E de l'état fondamental en minimisant la valeur de l'expression

$$(8)\quad \int[P(1, 2)\Psi(1, 2)]^{*}H(1, 2)[P(1, 2)\Psi(1, 2)]\,dv(1)\,dv(2).$$

$dv(k)$ étant l'élément de volume de l'électron k et $H(1, 2)$ l'hamiltonien électronique, soit ([2])

$$(9)\quad H(1, 2)=-\frac{1}{2}\Delta(1)-\frac{1}{2}\Delta(2)-\frac{2}{r_1}-\frac{2}{r_2}+\frac{1}{r_{12}},$$

où $\Delta(k)$ représente le laplacien des coordonnées de l'électron k et r_{12} la distance interélectronique ([4]). Nous avons obtenu finalement $E=-2{,}9022$ u. a., ce qui donne $\varepsilon=0{,}0405$ u. a. comme valeur de l'énergie de corrélation

électronique dans l'état fondamental, soit 96 % environ de la valeur théorique ([5]) 0,0420 u. a.

Cette concordance [qu'on pourrait améliorer en retenant un plus grand nombre de termes dans le développement (7)] nous paraît confirmer substantiellement la validité de l'hypothèse de départ.

Nous observerons que le résultat obtenu fournit une description de l'atome d'hélium dans l'espace physique à trois dimensions. Cette description, qui est du type recherché par M. de Broglie, constitue à nos yeux le résultat le plus significatif du travail que nous avons accompli.

Nous nous proposons d'examiner ultérieurement, plus en détail, les conséquences théoriques de l'analyse que nous avons présentée, analyse dont la conclusion ne laisse pas de nous paraître surprenante.

(*) Séance du 16 avril 1962.

([1]) Abstraction faite de la corrélation de Pauli.

([2]) En unités atomiques (u. a.).

([3]) Soit deux termes ayant $l = 0$, deux termes ayant $l = 1$, et un terme ayant $l = 2$.

([4]) Nous avons évalué l'intégrale (8) à l'aide de formules que nous avons proposées récemment [*voir* J. P. Auffray, J. K. Percus et G. G. Ross, *J. Phys. Rad.* (sous presse)]. Les calculs ont été effectués à l'aide de la calculatrice électronique I. B. M. 7090 de l'Institut Courant des Sciences mathématiques, Université de New-York.

([5]) Soit $\varepsilon = -2,8617 + 2,9037$ u. a., $-2,8617$ u. a. étant la valeur de E calculée par la méthode de Hartree-Fok et $-2,9037$ u. a. la valeur théorique exacte calculée par M. Pekeris.

(*Courant Institute of Mathematical Sciences, New York University, New York, U. S. A.*)

EXPLOSIFS. — *Estimation de la pression de détonation des explosifs condensés.* Note (*) de MM. **Yves Pujol** et **Numa Manson**, présentée par M. Gustave Ribaud.

1. Parmi les méthodes de détermination de la pression p_2 de détonation des explosifs condensés, la mieux fondée actuellement [1] est celle utilisant les mesures de la célérité D de l'onde et de la vitesse u_2 des gaz brûlés dans l'équation à laquelle conduit le théorème des quantités de mouvement :

$$p_2 = p_1 + \Delta D u_2 \tag{1}$$

(Δ, densité de chargement de l'explosif; p_1 ($\ll p_2$), pression initiale).

Les mesures de la vitesse u_2 étant assez laborieuses, on évalue souvent p_2 [2] en l'identifiant avec la valeur p_2^* :

$$(J_2 + 2)(1 - m_p)\, p_2^* = \Delta D^2, \tag{2}$$

établie par H. Jones [3] et dans laquelle le coefficient

$$m_p = (\partial \operatorname{Log} D / \partial \operatorname{Log} \Delta)_{p_1}$$

est déduit de la variation de D en fonction de Δ, et le coefficient J_2 [de l'ordre de 0,2 à 0,6 pour les explosifs solides usuels [4]] est déduit des données approchées sur la chaleur spécifique C_{p_2} et le coefficient de dilatation α_2 des produits de détonation.

Or la relation (2) a été obtenue en supposant que la célérité D ne dépend que de la densité de chargement Δ, et que p_1 est négligeable devant p_2.

Bien qu'en général acceptées, ces hypothèses (et surtout la seconde) ont des conséquences dont l'importance semble devoir être précisée. Nous avons donc repris les calculs de H. Jones mais sans utiliser ces hypothèses.

2. En posant $v_1 = \Delta^{-1}$, $v_2 = \rho_2^{-1}$, $g(p_1, v_1) = D^2 \Delta^2$, et en écrivant comme Jones les équations générales de la théorie sous la forme

$$\Delta D = \rho_2 (D - u_2), \tag{3}$$

$$G(p_1, p_2, v_1, v_2) \equiv p_2 - p_1 - g(p_1, v_1)(v_1 - v_2) = 0, \tag{4}$$

$$F(p_1, p_2, v_1, v_2) \equiv E_2(p_2, v_2) - E_1(p_1, v_1) - \frac{1}{2}(p_1 + p_2)(v_1 - v_2) = 0, \tag{5}$$

nous avons explicité l'onde explosive, parmi toutes les détonations définies par ces équations, en spécifiant que dans l'espace euclidien à quatre dimensions : p_1, p_2, v_1, v_2 dont les axes sont orthogonaux deux à deux, les surfaces $F = 0$ et $G = 0$ sont tangentes en un point O représentant précisément cette onde.

Exprimant qu'en ce point les normales à ces deux surfaces sont confondues, ou, ce qui revient au même, que $\overrightarrow{\text{grad}\,F}$ et $\overrightarrow{\text{grad}\,G}$ sont deux vecteurs généralisés colinéaires, on aboutit aux relations

$$p_2(J_2+1) = D^2\Delta^2\chi_2 J_2, \tag{6}$$

$$p_1 D^2\Delta^2(\chi_1-\chi_2)+p_1(p_2-p_1) = n_v(p_2-p_1)[2\chi_2 D^2\Delta^2-(p_2-p_1)], \tag{7}$$

$$D^2\Delta(J_1 p_2 - J_2 p_1) = J_1(1-m_p)(p_2-p_1)[2p_2+J_2(p_1+p_2)], \tag{8}$$

où

$$\left\{\begin{array}{l} J_j = p_j\left(\dfrac{\partial v_j}{\partial E_j}\right)_{p_j} = \left(\dfrac{C_{p_j}}{\alpha_j p_j v_j}\right)^{-1}; \qquad \alpha_j = \dfrac{1}{v_j}\left(\dfrac{\partial v_j}{\partial T_j}\right)_{p_j}, \\ \chi_j = \left(\dfrac{\partial E_j}{\partial p_j}\right)_{v_j} = \dfrac{C_{p_j} v_j}{\alpha_j a_j^2}, \qquad n_v = \left(\dfrac{\partial\, \text{Log}\, D}{\partial\, \text{Log}\, p_1}\right)_{v_j}, \qquad \gamma_j = \dfrac{C_{p_j}}{C_{v_j}}, \\ a_j^2 = -v_j^2\left(\dfrac{\partial p_j}{\partial v_j}\right)_{S_j} \qquad (j=1,2). \end{array}\right. \tag{9}$$

Si, dans (6), on remplace J_2 et χ_2 par leurs expressions en fonction de C_{p_2}, d_2, p_2, v_2, on obtient

$$\left(\frac{\partial p_2}{\partial v_2}\right)_{S_2} = -\Delta^2 D^2. \tag{10}$$

L'onde explosive ainsi définie est bien identique à celle donnée par la condition de Chapman-Jouguet :

$$(D-u_2)^2 = -v_2^2\left(\frac{\partial p_2}{\partial v_2}\right)_{S_2}. \tag{11}$$

Par ailleurs, avec $\sigma = v_1/(v_1 - v_2)$, l'élimination de χ_2 et J_2 des équations (6), (7) et (8) conduit à l'équation

$$\sigma^2 - 2K'\sigma - L' = 0, \tag{12}$$

dans laquelle les coefficients K' et L' s'expriment en fonction de D, Δ, m_p, n_v, χ_1 et J_1, et qui est identique à la relation (2.20) déjà obtenue par l'un de nous ([5]).

Enfin, l'équation (8) ordonnée en p_2 étant

$$\frac{J_2+2}{J_2}p_2^2 - \frac{1}{J_2}\left(\frac{D^2\Delta}{1-m_p}+2p_1\right)p_2 + \frac{D^2\Delta}{1-m_p}\frac{p_1}{J_1} - p_1^2 = 0 \tag{13}$$

permet de retrouver l'expression (2), en posant $p_1 = 0$.

3. L'examen des divers termes de (13) fait apparaître que dans les conditions ordinaires ($p_1 \cong 1$ atm) et les explosifs usuels, $D_2\Delta/(1-m_p)$ et $[D_2\Delta/(1-m_p)]\,(p_1/J_1)$ sont respectivement nettement plus grands que $2\,p_1$ et p_1^2, et que $C_{p_1}/(\alpha_1\, p_1\, v_1) \gg 1$.

On peut donc, en tenant compte de l'expression (2), écrire (13) sous la forme

$$p_2^2 - p_2^* p_2 + J_2 \Delta p_2^* \frac{C_{p_1}}{\alpha_1} = 0 \tag{14}$$

et en déduire l'écart relatif

$$\delta = \frac{p_2^{*} - p_2}{p_2^{*}} = \frac{1}{2}\left[1 - \sqrt{1 - \frac{4 J_2 \Delta}{p_2^{*}} \frac{C_{p_1}}{\alpha_1}}\right] \qquad (15)$$

entre les valeurs des pressions p_2 et p_2^{*}.

Nous avons calculé cet écart pour diverses valeurs de C_{p_1}/α_1 et de J_2, pour deux explosifs : la penthrite [pour $\Delta = 0{,}5$ g/cm³, D = 3 850 m/s, $m_p = -0{,}39$ et pour $\Delta = 0{,}75$ g/cm³, D = 4 650 m/s, $m_p = -0{,}55$, d'après (5) et (6)] et l'explosif F [$\Delta = 0{,}75$ g/cm³, D = 3 570 m/s, $m_p = -0{,}375$ d'après (2)].

Le tableau I donne les résultats ainsi que les valeurs p_2^{**} de p_2 calculées par la relation (3) :

$$2(1 - m_p)\, p_2^{**} = D^2 \Delta, \qquad (16)$$

ainsi que les valeurs p'_2 calculées à l'aide des données thermodynamiques des gaz brûlés [(7), (8)].

On voit que les valeurs p_2^{*} et p_2^{**} [relations (2) et (16)] sont sensiblement supérieures à la pression de détonation p_2. Pour pouvoir déterminer cette dernière avec plus de certitude, la connaissance de la variation de D en fonction d'une variable d'état (p_1 ou T_1) est nécessaire.

TABLEAU I.

Explosif.	J_2.	p_2^{*} (kbars).	δ en % pour C_{p_1}/α_1 (cal/g). 220.	280.	360.	480.	630.
Penthrite : $\Delta = 0{,}5$ g/cm³.....	0,20	24,2	4	5,3	6,8	9	12,6
$p_2^{**} = 26{,}6$ kbars.............	0,25	23,7	5	6,8	8,8	12	17
$p'_2 = 21{,}3$ kbars (7)..........	0,30	23,6	6,3	8,3	11	15,3	22
Penthrite : $\Delta = 0{,}75$ g/cm³....	0,20	47,5	3	3,8	5,1	6,7	9,2
$p_2^{**} = 52{,}3$ kbars.............	0,25	46,5	3,8	5	6,6	8,9	12,1
$p'_2 = 41{,}7$ kbars (7)..........	0,30	46,4	4,8	6,1	8,2	11,1	15,5
Explosif F : $\Delta = 0{,}75$ g/cm³....	0,25	24,5	7,6	11	14,8	–	–
$p_2^{**} = 27{,}5$ kbars.............	0,30	23,9	9,5	13,8	19	–	–
$p'_2 = 24{,}3$ kbars (8)..........	0,35	23,4	11,7	17,2	24,1	–	–

(*) Séance du 25 avril 1962.

(1) R. E. DUFF, *Agardograph*, n° 41, Pergamon Press, 1961.

(2) A. CACHIN, I. BEAUDOIN, J. FAVIER, A. VIDART et J. PUJOL, *Colloque international du C. N. R. S. sur les ondes de détonation*, Paris, septembre 1961 (sous presse).

(3) H. JONES, *Third Symposium on Combustion Flame and Explosion Phenomena*, The Williams Wilkins Company, 1949.

(4) J. BERGER, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1618.

(5) N. MANSON, *Publ. scient. et techn. Min. Air*, Paris, n° 336, 1960.

(6) FRIEDERICH et W. ZEIT, *Schiess Sprengstoffe*, 28, 1933.

(7) S. PATERSON, *Research*, 1, 1948, p. 221.

(8) J. BERGER, J. FAVIER et Y. NAULT, *Ann. Phys.*, 13e série, 5, 1961, p. 1161.

ÉLECTRICITÉ. — *Discriminateur en hyperfréquences* [1].
Note (*) de M. **Claude Vidallon**, transmise par M. Charles Camichel.

L'auteur met en évidence la généralité d'une propriété des hexapôles sans perte couplés à une cavité à haute surtension [2].

Considérons un hexapôle (*figure*) sans perte. Dans les plans P_1, P_2, P_3, il est déterminé par la matrice [S] des coefficients de réflexions :

$$[S] = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \end{bmatrix},$$

les r_{ij} étant des termes complexes de module < 1.

On place à une distance z du plan P_3 une cavité sans perte à une sortie.

Dans le plan P_3 le coefficient de réflexion de la cavité est

$$r = \frac{1 - j\alpha Q_E}{1 + j\alpha Q_E} e^{-2j\beta z}.$$

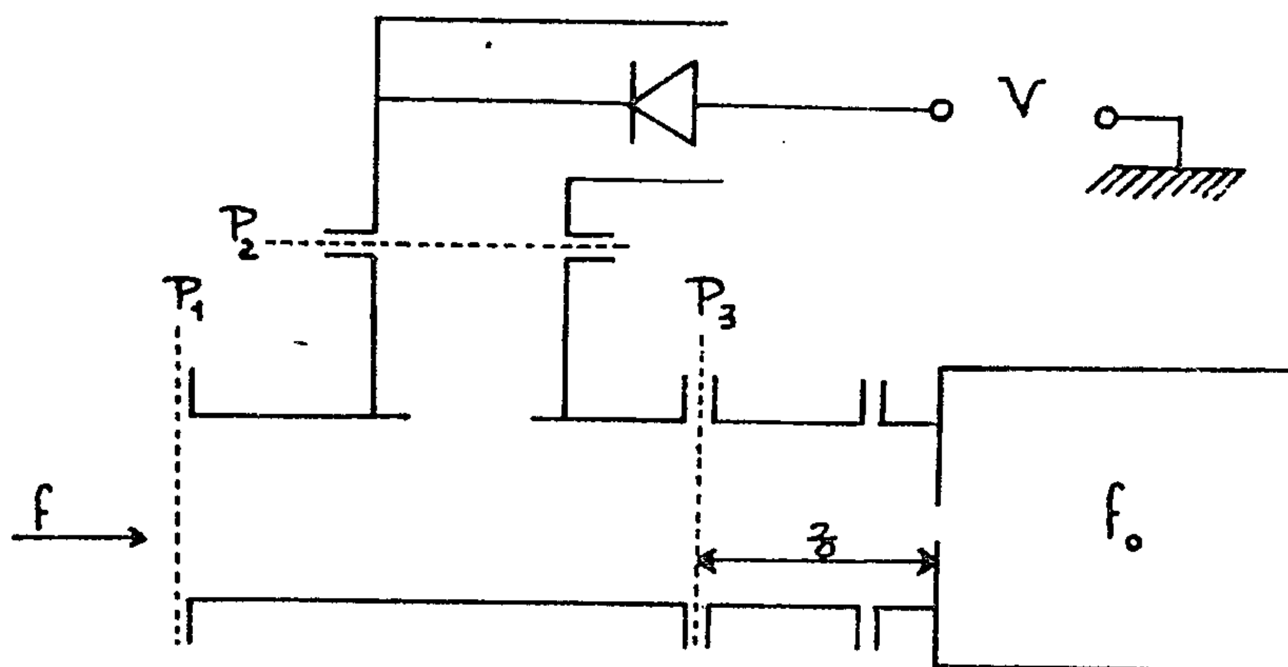
On place dans le bras 2 un détecteur adapté supposé quadratique.

La tension redressée par le cristal est proportionnelle à la puissance P qui sort par le bras 2 lorsqu'on injecte un signal dans le bras 1.

Le calcul montre que P peut être exprimé par une relation de la forme

$$P = k \frac{U + V\alpha Q_E + W\alpha^2 Q_E^2}{U' + W'\alpha^2 Q_E^2},$$

dans laquelle U, V, W, U′, W′, sont des facteurs réels faisant intervenir la distance z et les coefficients de la matrice [S].



Lorsque z varie, on obtient une famille de courbe P (αQ_E) et l'on s'intéresse plus particulièrement aux courbes qui admettent pour $\alpha Q_E = 0$ un centre de symétrie.

Par suite de la forme de l'expression $P(\alpha Q_E)$, la condition nécessaire et suffisante sur le paramètre z est donnée par

$$UW' - U'W = 0.$$

Cette équation admet, sauf cas particulier, une ou plusieurs infinités de racines en βz.

Aucune hypothèse restrictive n'ayant été faite sur [S] la propriété est très générale et très facilement vérifiée par l'expérience. Appliquée simplement, elle permet d'obtenir une tension de discrimination au moyen d'un unique cristal détecteur, ce qui dispense de l'utilisation d'un circuit symétrique de réalisation délicate. La sensibilité est excellente.

Plus généralement elle peut servir de base à une série de circuits aux caractéristiques intéressantes :

— circuit de démodulation;

— circuit d'asservissement monofréquence;

— circuit d'asservissement à large bande de rattrapage ou d'utilisation.

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) Ce discriminateur a fait l'objet d'un Brevet C. N. R. S., n° P. V. 878.115 en date du 7 novembre 1961.

(2) *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2880.

(*Laboratoire d'Électronique et de Haute-Fréquence, E. N. S. E. E. H. T., 2, rue des Écoles, Toulouse.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Équation des forces dans la réduction par des champs H. F. des pertes par diffusion perpendiculaire.* Note (*) de MM. **Térenzio Consoli** et **René Le Gardeur**, présentée par M. Francis Perrin.

On calcule la force qui s'exerce sur un plasma quand il est soumis à des champs croisés dans une cavité (magnétique statique et électromagnétique stationnaire).

Équation des forces. — On considère un milieu formé de n_i et n_e ions électrons par centimètre cube, de masse, vitesse et températures respectives m_i, m_e, v_i, v_e, T_i, T_e, placés dans des champs magnétique statique B_0 et électromagnétique :

$$\vec{E}(r, t) = \vec{E}(r)\, e^{j\omega t}, \qquad \vec{H}(r, t) = \vec{H}(r)\, e^{j\omega t},$$

où $\vec{r}$ est le vecteur position de la particule. L'équation de transfert des moments s'écrit :

$$(1)\qquad \begin{aligned} &\nabla(n_i k T_i + n_e k T_e) \\ &= e\vec{E}(n_i - n_e) + e\left(n_i \vec{v}_i \times \vec{B} - n_e \vec{v}_e \times \vec{B}\right) \\ &\quad - m_i n_i(\vec{v}_i.\nabla)\vec{v}_i - m_e n_e(\vec{v}_e.\nabla)\vec{v}_e - m_i n_i \frac{\partial \vec{v}_i}{\partial t} - m_e n_e \frac{\partial \vec{v}}{\partial t}. \end{aligned}$$

Hypothèses simplificatrices. — On suppose le régime permanent établi, les densités ionique et électronique égales et constantes dans le temps, les vitesses ioniques faibles devant la vitesse électronique; on néglige l'effet de la température dans le tenseur de mobilité tant que la vitesse de phase des champs $(\vec{E}, \vec{H})$ dépasse suffisamment les vitesses thermiques.

Compte tenu de ces hypothèses, l'équation (1) s'écrit :

$$(2)\qquad \begin{cases} nk\nabla(T_i + T_e) \cong n\vec{f}, \\ n\vec{f} = ne\vec{v} \times \vec{B} - n m_e(\vec{v}.\nabla)\vec{v}; \end{cases}$$

$n\vec{f}$ étant la résultante des forces extérieures (électromagnétique et d'accélération) sur un électron.

En ne considérant séparément des termes lentement variables par rapport à la période de l'onde que les termes oscillatoires (désignés par l'indice 1) et en les moyennant par rapport au temps, on a pour la force $\vec{f}$, l'expression

$$(3)\qquad \langle \vec{f}_1 \rangle = e\langle \vec{v}_1 \times \vec{B}_1 \rangle - m_e\langle (\vec{v}_1.\nabla)\vec{v}_1 \rangle.$$

Dans cette équation

$$\vec{v}_1 = \overleftrightarrow{\mu}.\vec{E}_1, \qquad \vec{B}_1 = -\frac{\nabla \times \vec{E}_1}{j\omega}$$

$\overleftrightarrow{\mu}$ est le tenseur de mobilité. On sait que, rapporté à des axes locaux orthogonaux, $\overleftrightarrow{\mu}$ est donné par une matrice antisymétrique μ_{ik} ($i, k = 1, 2, 3$). En particulier, en coordonnées sphériques

$$\mu_{ik} = \begin{vmatrix} \mu_{\mathrm{T}} & \mu_{\perp} \cos\theta & -\mu_{\perp} \sin\theta \\ -\mu_{\perp} \cos\theta & \mu_{\mathrm{T}} \cos^2\theta + \mu_{\parallel} \sin^2\theta & (-\mu_{\mathrm{T}} + \mu_{\parallel}) \sin\theta \cos\theta \\ \mu_{\perp} \sin\theta & (-\mu_{\mathrm{T}} + \mu_{\parallel}) \sin\theta \cos\theta & \mu_{\mathrm{T}} \cos^2\theta + \mu_{\parallel} \sin^2\theta \end{vmatrix};$$

où

$$\mu_{\mathrm{T}} = \frac{l-r}{2} \frac{e}{m}, \qquad \mu_{\perp} = j \frac{l-r}{2} \frac{e}{m}, \qquad \mu_{\parallel} = \frac{ep}{m};$$

$$l = \frac{1}{\nu - j(\omega + \omega_{ce})}, \qquad r = \frac{1}{\nu - j(\omega - \omega_{ce})}, \qquad p = \frac{1}{\nu + j\omega};$$

θ, angle entre la normale à l'onde et le champ statique B_0;
ν, la fréquence de collision, et ω_{ce}, la fréquence cyclotron des électrons.

L'équation (3) peut aussi s'écrire :

$$(4) \qquad \langle n\vec{f} \rangle = \left\{ \frac{ne}{j\omega} \langle (\overleftrightarrow{\mu} . \vec{E}) \times \nabla \times \vec{E} \rangle - m \langle [(\overleftrightarrow{\mu} . \vec{E}) . \nabla] \overleftrightarrow{\mu} . \vec{E} \rangle \right\}.$$

Explicitons l'expression (4) de la force dans une configuration particulière, quand les vecteurs ($\vec{E}$, $\vec{H}$) sont les champs électromagnétiques stationnaires, correspondant au mode TE_{110} d'une cavité bisphérique, le champ magnétique statique B_0 étant parallèle à l'axe de symétrie du mode. La paroi externe est l'enceinte métallique et la paroi interne la peau du noyau sphérique de plasma, qu'on se propose de confiner.

Dans ce cas, en utilisant les coordonnées sphériques (r, φ, θ) le champ $\vec{E}$ s'écrit $\vec{E}(0, 0, \vec{E}(r) \sin\theta \, e^{j\omega t})$ car, pour le mode TE_{110}, $\vec{E}$ est normal à l'axe du mode :

$$\vec{E}(r) = \omega\mu_0 r^{-\frac{1}{2}} \left[J_{\frac{3}{2}}(kr) + \alpha J_{-\frac{3}{2}}(kr) \right],$$

α est le facteur de forme dépendant du rapport r_p/R, où : r_p, rayon plasma; R, rayon paroi sphérique externe.

L'expression générale de $\vec{f}$ déduite de (4) est lourde. On peut en donner une expression simplifiée en faisant les deux approximations suivantes :

D'abord, le terme d'accélération $\langle m_e (\vec{v}_1 . \nabla) \vec{v}_1 \rangle$ peut être négligé devant $\langle e\vec{v}_1 \times \vec{B}_1 \rangle$ tant que la longueur d'onde λ dans le vide à la fréquence du champ est petite devant le rayon de Larmor des électrons.

En effet, l'ordre de grandeur du terme $(\vec{v} . \nabla) \vec{v}$ est approximativement v^2/λ. On veut avoir

$$m_e \frac{|v^2|}{\lambda} \ll |e v . B|,$$

soit encore $\lambda \gg |\nu . m_e/eB|$ ou $\lambda \gg r_e$, condition satisfaite pour toutes les températures électroniques, les champs B_0 et les λ utilisées. L'équation (4) se réduit alors à l'équilibre entre le gradient de la pression et la force de Lorentz. La composante de cette force selon r s'écrit :

$$\langle n\vec{f}_r \rangle = \mathrm{Re}\left\{\frac{ne}{j\omega}\left[\frac{\mu_{33}}{r}\vec{E}_\varphi^* \frac{\partial}{\partial r}\left(r\vec{E}_\varphi\right)\right]\right\}$$ (Re, partie réelle; *, terme conjugué).

La deuxième approximation consiste à supposer θ suffisamment voisin de $\pi/2$ (plan équatorial) pour négliger la variation de E_φ avec θ. Cette simplification, rendue acceptable par la faible dimension du noyau de plasma comparé à celle de la cavité ($r_p/R \ll 1$), revient à remplacer au voisinage du plan équatorial le mode TE_{110} bisphérique par le mode coaxial TE_{011} cylindrique.

En se rappelant qu'à la surface du plasma $\vec{E}_\varphi \neq 0$, et qu'aux pressions qui nous intéressent $\nu \ll \omega$;

on obtient pour les composantes de $\vec{f}$

$$\langle nf_r \rangle \cong -\frac{\omega_p^2}{4\omega^2}\,\frac{\nabla_r \varepsilon_0 |E_\varphi|^2}{1-\dfrac{\omega_c^2}{\omega^2}},$$

$$\langle nf_\theta \rangle \cong 0,$$

$$\langle nf_\varphi \rangle \cong +\frac{\omega_p^2}{4\omega^2}\,\frac{\dfrac{\omega_c}{\omega}}{1-\dfrac{\omega_c^2}{\omega^2}}\,\nabla_r \varepsilon_0 |E_\varphi|^2.$$

Conclusions. — On voit que :

1° La force passe par une résonance à la fréquence cyclotron et qu'elle s'inverse à la traversée de cette résonance : pour $\omega_{HF} < \omega_{ce}$ la composante $\langle nf_r \rangle$ confine le plasma dans les nœuds de champ (ici autour de l'axe du mode où $E = 0$); pour $\omega_{HF} > \omega_{ce}$ le plasma est accumulé dans les régions de E maximal.

2° Le plasma tourne autour de l'axe du mode (composante $\langle n\vec{f}_\varphi \rangle$) et change de sens de rotation au passage par $\omega_{HF} = \omega_{ce}$.

3° En l'absence de champ statique ($\omega_{ce} = 0$) la résonance disparaît et le plasma est toujours confiné au voisinage de E minimal.

Les vérifications expérimentales des conclusions 1° et 3° sont décrites dans une autre publication.

(*) Séance du 16 avril 1962.

(*Saclay, Service de Physique appliquée, Section d'Ionique générale.*)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Détermination de la trajectoire de particules chargées au moyen d'un détecteur de type nouveau « hodoscope à bulles ».* Note (*) de M. **Georges Charpak**, présentée par M. Francis Perrin.

La trajectoire de particules chargées traversant un liquide contenant des bulles est rendue visible en provoquant la luminosité des bulles traversées, au moyen d'un champ électrique statique, ou déclenché par des compteurs après le passage de la particule.

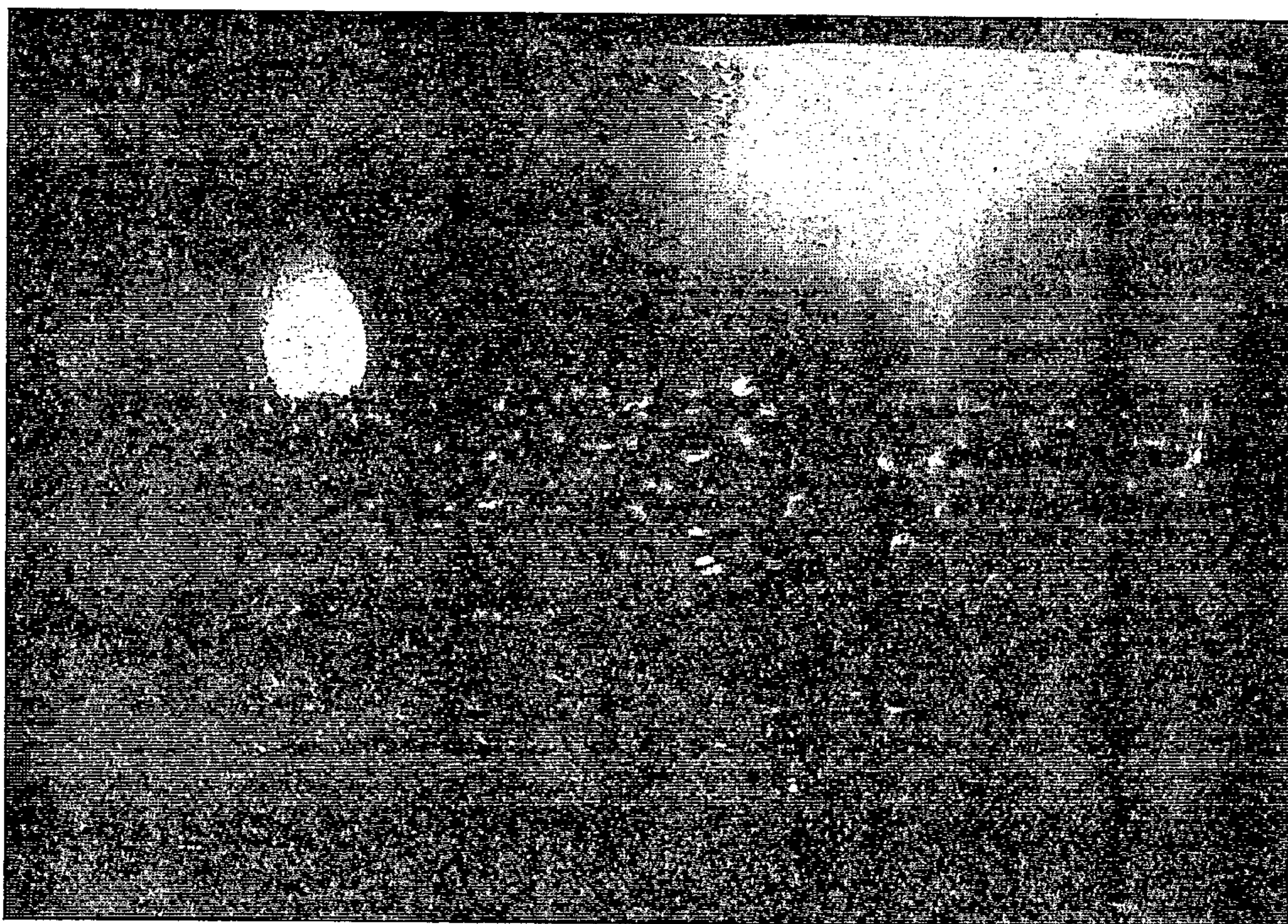
Parmi les détecteurs de trajectoires actuellement utilisés, deux types connaissent actuellement une utilisation particulièrement étendue : la chambre à bulles, qui donne une résolution spatiale excellente mais qui ne permet pas le déclenchement de la chambre par des compteurs qui sélectionnent un événement d'un type particulier, et la chambre à étincelles, qui peut être déclenchée par des compteurs qui sélectionnent un événement de type donné, mais dont la résolution spatiale est limitée. L'« hodoscope à bulles » permet une synthèse de certaines qualités des deux détecteurs précédents. Le principe en est le suivant : des bulles de gaz sont créées de façon continue dans un milieu liquide. Des ions sont formés dans les bulles gazeuses lorsque celles-ci sont traversées par une particule chargée. Si le liquide est soumis à un champ électrique suffisant, il peut y avoir une multiplication considérable de l'ionisation initiale provoquée dans chaque bulle sans qu'il y ait pour cela une étincelle dans le liquide. L'émission de lumière dans chaque bulle traversée peut alors être suffisamment intense pour être photographiée et matérialiser la trajectoire de la particule.

Un détecteur a été réalisé sur ce principe : la chambre est constituée d'une plaque d'aluminium de 21×25 cm et d'un grillage métallique de mêmes dimensions dont la transparence est de 46 %, placé à 0,6 cm de la plaque d'aluminium. La base de la chambre est constituée d'une céramique poreuse au travers de laquelle est envoyé un gaz sous faible pression. La chambre est remplie d'huile de paraffine pure. La pression du gaz est ajustée de façon que la chambre soit remplie de petites bulles de 2 mm de diamètre environ, qui montent dans le liquide et s'échappent par le haut de la chambre. Une différence de potentiel est appliquée entre les deux électrodes de la chambre et les phénomènes suivants sont observés :

1° Avec des bulles d'hélium et une tension continue, on observe qu'à partir de 3,5 kV la chambre devient sensible aux rayonnements et que des étincelles brillantes sont provoquées lorsqu'une source de rayons γ est approchée de la chambre. L'efficacité aux rayons γ est de l'ordre de 10^{-3}. Lorsque des particules chargées dont la trajectoire est parallèle aux plaques, sont envoyées dans la chambre, on observe parfois trois à quatre étincelles alignées qui indiquent que l'appareil détecte imparfaitement les

trajectoires. Au-dessous de 3,5 kV on observe encore des traces peu lumineuses. Le détecteur fonctionne comme une chambre de brouillard à diffusion. La qualité des trajectoires est très supérieure à celle obtenue aux tensions supérieures lorsqu'il y a production des étincelles brillantes. Des phénomènes analogues sont observés lorsqu'on remplace l'hélium par l'argon ou le néon.

2° Avec des bulles d'hélium et de néon, des impulsions de tension de 14 kV sont appliquées lorsque la chambre est traversée par des particules



Trajectoires de 21 cm de longueur, produites par des électrons, ou des muons, dans l'huile de paraffine. Bulles de néon. Objectif d'ouverture $1/f = 2$. Film Agfa Isopan Record ASA 1250. Distance : 90 cm. Impulsions de 14 kV. Les taches très brillantes sont provoquées par des étincelles entre les électrodes. La hauteur des compteurs à scintillation déclenchant l'impulsion de tension est de 9 cm.

chargées détectées au moyen de deux compteurs à scintillations en coïncidence placés de part et d'autre de la chambre. La durée de l'impulsion est d'environ 1 μs. Elle est appliquée avec un retard de 0,3 μs par rapport au passage de la particule. On observe alors que chaque impulsion est accompagnée d'une trace lumineuse aisée à photographier. Il n'y a que très rarement éclatement d'une étincelle proprement dite qui absorbe toute l'énergie électrique contenue dans le condensateur que constituent les deux électrodes (*figure*). L'illumination se fait en absorbant simplement l'énergie du champ électrique local dans la bulle. Le temps mort de la chambre est donc extrêmement petit et ne dépend que du circuit exté-

rieur qui applique les impulsions. C'est la présence du liquide, dont la tension de rupture est considérable par rapport à celle d'un gaz, qui permet d'appliquer au gaz contenu dans la bulle, des tensions suffisantes pour que la multiplication électronique dans le gaz atteigne des valeurs très élevées sans qu'il y ait d'étincelles proprement dites. Le principe de ce détecteur semble promettre l'observation, avec une résolution en temps au moins égale à celle de la chambre à étincelles, de la trajectoire des particules chargées dans des liquides variés, les bulles pouvant être produites au moyen de divers procédés : injection à travers des surfaces poreuses, ébullition, échappement de gaz dissous après détente, électrolyse.

(*) Séance du 2 avril 1962.

(*C.E.R.N.*, *Genève*, 23, *Suisse*.)

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Emission d'hyperfragments dans les interactions nucléaires des protons de* 25 GeV. Note (*) de Mme **Adèle Burdet** et M. **Georges Philbert**, présentée par M. Francis Perrin.

Une étude des hyperfragments émis dans les interactions nucléaires des protons de 25 GeV a montré : *a.* que la probabilité de production est supérieure à celle observée dans les interactions provoquées par les pions π_- de 4,5 GeV; *b.* que l'énergie cinétique moyenne des hyperfragments est faible et ne dépend pas sensiblement de l'énergie des particules primaires.

1. Introduction. — Nous avons procédé à une étude préliminaire des hyperfragments émis dans les interactions entre protons de 25 GeV et noyaux contenus dans l'émulsion photographique. Des plaques G 5, ayant une couche sensible d'épaisseur 400 à 600 μm, ont été exposées au faisceau de protons de 25 GeV issu du synchrotron de Genève. Les événements associés ont été repérés par exploration en volume (sur environ 1 cm^3). Un certain nombre d'entre eux sont manifestement dus à l'interaction primaire d'un proton suivie d'une réaction nucléaire classique entre l'un des secondaires et un constituant de l'émulsion; de tels phénomènes ont été éliminés. Dix-sept événements associés sont attribuables à la production d'hyperfragments suivis de leur désintégration.

2. Contamination par des événements parasites. — Les événements parasites peuvent être :

a. l'émission de mésons π_- ou K_- et d'hypérons Σ_- de faible énergie ($T_{\pi_-} < 1{,}5$ MeV, $T_{k_-} < 1$ MeV, $T_{\Sigma_-} < 1{,}5$ MeV) donc non identifiables, suivie de leur interaction au repos;

b. l'émission de fragments ordinaires et leur interaction en vol avec un noyau de l'émulsion.

a. Émission de mésons et d'hypérons lents. — Des traces de π_- et de K_- se distinguent facilement des traces de fragments si leur longueur est supérieure à 20 μm. Nous avons donc recherché systématiquement les traces de mésons de longueurs comprises entre 20 et 150 μm (énergies cinétiques situées entre ∼ 0,5 et 1,5 MeV pour les π_-, entre ∼ 1 et 3,5 MeV pour les K_-) et avons observé 11 π_- et K_- dans ce domaine de parcours. En admettant une répartition uniforme des énergies dans les domaines 0 — 1 MeV (π_-) et 0 — 3,5 MeV (K_-) nous admettrons la présence de 5 mésons ayant une trace de longueur inférieure à 20 μm. Le nombre d'étoiles associées à aspect d'hyperfragments étant de 17, la contamination apparaît de l'ordre de 30 %. Nous n'avons d'autre part repéré aucun Σ^-.

b. Émission de fragments ordinaires. — Dans un certain nombre de cas, l'interaction secondaire peut être expliquée aussi bien par une réaction nucléaire classique que par une désintégration d'hyperfragments. Cette

situation est la même à toutes les énergies des particules primaires. Aucun critère permettant une distinction individuelle n'étant applicable, nous avons cherché si la distribution angulaire des particules chargées produites dans l'événement secondaire pouvait donner quelque indication. Nous avons donc déterminé le rapport entre les fréquences d'émission vers l'avant (par rapport à la direction de l'hyperfragment supposé) et vers l'arrière. Celui-ci a été trouvé égal à $N_{BW}/N_{FW} = 1,14 \pm 0,30$. Il n'apparaît donc pas d'émission préférentielle bien prononcée, ce qui serait le cas si une importante proportion des événements était des interactions nucléaires « classiques ».

Nous pouvons raisonnablement considérer comme dues à des hyperfragments ou à des interactions de pions, la presque totalité des événements associés retenus.

3. Probabilité d'émission des hyperfragments. — Le nombre d'étoiles simples observées au cours de l'exploration a été de 4 500 environ. Compte tenu des conditions de travail (faible grossissement microscopique, densité importante des traces), les étoiles ayant moins de trois branches grises et noires ne sont pas comptées; celles ayant trois ou quatre branches grises et noires le sont avec une efficacité réduite, ainsi que le montre la comparaison entre les résultats que nous avons obtenus au cours de notre étude et ceux d'autres auteurs [1] sur la répartition des étoiles suivant leur nombres de traces. La perte globale est estimée à 50 %; aux 4 500 événements sélectionnés correspondent 9 000 interactions primaires. La probabilité de production d'un hyperfragment est donc de $0,0013 \pm 0,0004$ par interaction. Elle est de 50 % supérieure à celle observée pour des π_- de 4,5 GeV [2] et les protons de 3 à 6 GeV [3].

4. Caractéristiques des hyperfragments observés. — *a. Énergie.* — Nous donnons (*voir* tableau) la répartition des longueurs de traces d'hyperfragments. Nous n'observons aucun parcours supérieur à 60 μm.

Longueur (μm).	Nombre de traces.	Longueur (μm).	Nombre de traces.
0- 5	6	20- 30	3
5-10	1	30- 40	0
10-15	4	40- 50	2
15-20	0	50-100	1

b. Désintégration. — Les 17 désintégrations se classent en :

6 désintégrations de type $\Lambda^0 + p \to p + n$;

11 désintégrations de type $\Lambda^0 + n \to n + n$

(contaminées par la présence des interactions de π_-). Aucune désintégration mésique n'est observée.

5. Conclusion. — L'intérêt de ces résultats réside dans leur comparaison avec ceux obtenus dans d'autres conditions, notamment lors des recherches sur les hyperfragments produits par les π_- de 4,5 GeV.

a. La probabilité de formation des hyperfragments est sensiblement plus élevée (environ double) pour des protons de 25 GeV que pour des particules d'énergie aux environ de 5 GeV.

b. La répartition des énergies cinétiques des hyperfragments paraît sensiblement indépendante de l'énergie. Ceci est lié au fait que les hyperfragments, du moins les hyperfragments « lents » sont produits dans des phases avancées du mécanisme de cascade.

c. Les caractéristiques de désintégration sont, comme il était prévisible, indépendantes du processus de formation.

Les difficultés d'identification des hyperfragments (liées à leur faible parcours) ne sont donc pas levées par l'emploi de particules d'énergie élevée pour leur production (cette conclusion ne s'applique d'ailleurs pas nécessairement à une production par méson K_{-}).

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) A. BARBARO CALTIERI et coll., *Nuov. Cim.*, 21, 1961, p. 469.
(2) J. SCHNEPS, W. F. FRY et M. SWAMI, *Phys. Rev.*, 106, 1957, p. 1062.
(3) W. F. FRY, J. SCHNEPS et M. SWAMI, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 1561.

(*Institut de Physique nucléaire de Lyon.*)

ÉLECTRONIQUE NUCLÉAIRE. — *Cinétique de la composante rapide de la scintillation dans un milieu organique pur. Application au cas de l'anthracène.* Note (*) de MM. **Daniel Blanc**, **Francis Cambou** et **Yann Gervais de Lafond**, présentée par M. Gaston Dupouy.

La particule ionisante excite ΔN_0 molécules à l'état singulet sur Δx de son parcours dans le scintillateur. Ces quanta d'excitation électronique donnent naissance, après diffusion, à l'émission de photons lumineux (fluorescence) ou disparaissent par inhibition. L'équation générale donnant la loi de variation de la densité $n(r, t)$ en quanta d'excitation au point M situé à une distance r de la trajectoire (*fig.* 1) est donnée par

$$(1)\qquad \frac{\partial n}{\partial t} = D\,\nabla^2 n - f(r,t).n - g(r,t).n^2 - \sum_{j=3}^{\ell} h_j(r,t).n^j + R(r,t),$$

D étant le coefficient de diffusion des quanta d'excitation; f, g, n, $h_j.n^{j-1}$, les probabilités par unité de temps de désexcitation uni-, bi-, et j-moléculaire; $R(r, t)$, le nombre de photons de fluorescence absorbés par unité de temps et dans l'unité de volume entourant le point M.

Les théories émises pour interpréter la composante rapide peuvent se retrouver à partir de l'équation (1) grâce à des hypothèses simplificatrices : désexcitation unimoléculaire seulement [1], désexcitation uni- et bi-moléculaire [2], désexcitation uni-, bi- et j-moléculaire [3], désexcitation unimoléculaire et diffusion [3]. La résolution de l'équation (1) a été conduite en négligeant uniquement le terme de désexcitation j-moléculaire, ce qui est une hypothèse beaucoup moins restrictive que celles des théories citées plus haut. En désignant respectivement par p, q et $(a.n)$, les probabilités par unité de temps d'émission de photons, d'inhibition uni- et bi-moléculaire (p, q et a sont des constantes), l'équation générale s'écrit :

$$(2)\qquad \frac{\partial n}{\partial t} = D\,\nabla^2 n - (p+q).n - a.n^2 + R(r,t).$$

La résolution de (2) introduit le nombre total de quanta d'excitation par unité de longueur subsistant à l'instant t, $\Delta N/\Delta x$. On supposera que la désexcitation provoque la diminution de $\Delta N/\Delta x$ mais n'en modifie pas la répartition spatiale qu'on déduit alors de l'équation de diffusion. Tous calculs faits, ce nombre de quanta par unité de longueur s'exprime en fonction de sa valeur initiale $\Delta N_0/\Delta x$ et de la distance moyenne initiale r_0 de ces quanta à l'axe de la trajectoire (*fig.* 1) par

$$(3)\qquad \frac{\Delta N}{\Delta x} = \frac{\Delta N_0}{\Delta x}\,\frac{e^{-u}}{e^{-u_0} - \dfrac{a}{8\pi D}\,\dfrac{\Delta N_0}{\Delta x}\left\{[-E_i(-u)] - [-E_i(-u_0)]\right\}},$$

où $u = (p' + q)\,t + (p' + q)\,(r_0^2/\pi D)$; $E_i(-u)$ est l'exponentielle intégrale $-E_i(-u) = \int_u^\infty (e^{-u}/u)\,du$, $p' = (1 - k)\,p$, k étant le coefficient d'absorption des photons de fluorescence dans le scintillateur considéré.

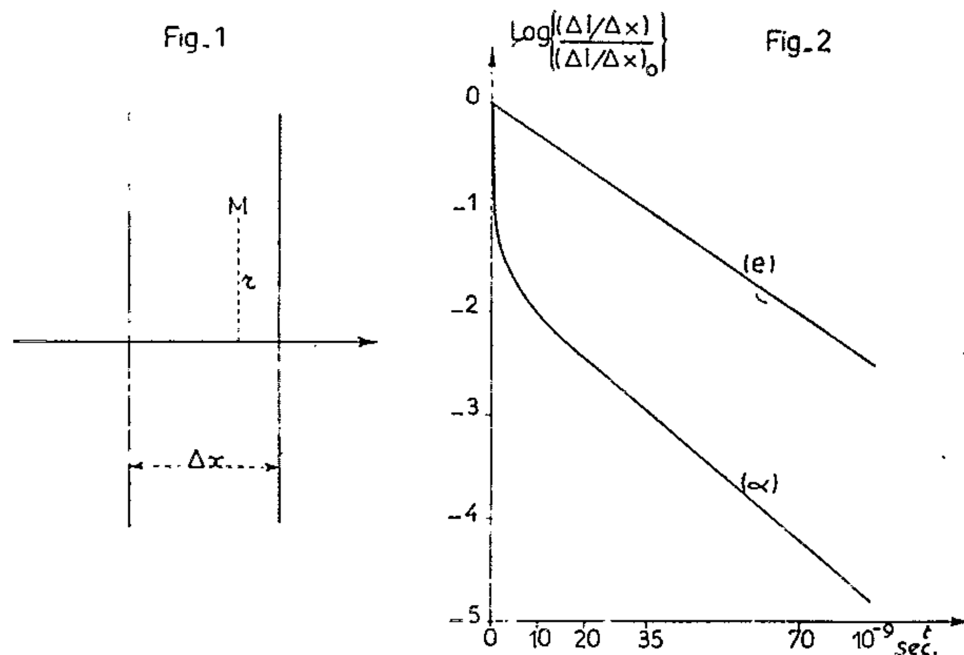
L'intensité spécifique de l'émission lumineuse est

$$(4)\qquad \frac{\Delta I}{\Delta x} = p'\frac{\Delta N}{\Delta x} = \left(\frac{\Delta I}{\Delta x}\right)_0 \frac{e^{-u}}{e^{-u_0} - \frac{aA}{8\pi D} - \frac{dE}{dx}\{[-E_i(-u)] - [-E_i(-u_0)]\}},$$

en désignant l'intensité spécifique initiale par $(\Delta I/\Delta x)_0 = p'(\Delta N_0/\Delta x)$ et en posant $\Delta N_0/\Delta x = A\,(dE/dx)$.

APPLICATION A UN CRISTAL D'ANTHRACÈNE. — 1° *Excitation électronique.* — Le terme en dE/dx du dénominateur peut être négligé; (4) se réduit à

$$(5)\qquad \left(\frac{\Delta I}{\Delta x}\right)_e = \left(\frac{\Delta I}{\Delta x}\right)_0 e^{-(p'+q)t}.$$



La décroissance de l'émission lumineuse est exponentielle, de constante de temps $\tau_1 = 1/(p + q)$. Ce fait est conforme à l'expérience et pour un cristal épais $\tau_1 \simeq 35 \cdot 10^{-9}$ s [(4), (5)].

2° *Excitation par des particules fortement ionisantes.* — Kallmann (3) fournit les valeurs de D et r_0 :

$$D = 5 \cdot 10^{-4}\ \text{cm}^2/\text{s}; \qquad r_0 = 0,5 \cdot 10^{-6}\ \text{cm}.$$

D'où

$$e^{-u_0} \simeq 1 \qquad \text{et} \qquad -E_i(-u_0) = 5.$$

L'étude graphique de la fonction $-E_i(-u)$ montre que celle-ci est négligeable devant $-E_i(-u_0)$ dès que $t \geq \tau_1/5$; la formule (4) se simplifie :

$$(6)\qquad \frac{\Delta I}{\Delta x} \simeq \left(\frac{\Delta I}{\Delta x}\right)_0 \frac{e^{-(p'+q)t}}{1 + 5\frac{aA}{8\pi D}\frac{dE}{dx}}.$$

Les efficacités R_α et R_β de la scintillation sans excitation α et sans excitation électronique sont, respectivement :

(7) $$R_\alpha = \frac{\int_0^\alpha \frac{\Delta I}{\Delta x}\, dt}{\frac{\Delta N_0}{\Delta x}} \simeq \frac{p'}{p'+q}\,\frac{1}{1+5\frac{aA}{8\pi D}\left(\frac{dE}{dx}\right)_\alpha}.$$

(8) $$R_e = \frac{p'}{p'+q}\,\frac{1}{1+5\frac{aA}{8\pi D}\left(\frac{dE}{dx}\right)_e}.$$

Pour des α de 5 MeV et des électrons de 1 MeV :

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_\alpha = 1\,000\ \text{MeV/cm}, \qquad \left(\frac{dE}{dx}\right)_e = 4\ \text{MeV/cm}, \qquad \frac{R_e}{R_\alpha} = 10 \quad ([3]).$$

On en tire $aA/8\pi D = 1{,}8.10^{-3}$ cm/MeV. Au total, dans le cas d'une irradiation par des particules fortement ionisantes, l'équation (4) s'écrit :

(9) $$\frac{\Delta I}{\Delta x} = \left(\frac{\Delta I}{\Delta x}\right)_0 \frac{e^{-(p'+q)t}}{1-1{,}8.10^{-3}\frac{dE}{dx}\{[-E_i(-u)]-5\}}.$$

La figure 2 donne la représentation graphique de la décroissance lumineuse d'un cristal d'anthracène bombardé par des α de 5 MeV ($dE/dx \simeq 1000$ MeV/cm) : au bout d'un temps de l'ordre $\tau_1/4$, la décroissance est exponentielle et de même constante de temps que celle qui correspond à une excitation électronique.

(*) Séance du 16 avril 1962.

([1]) J. B. Birks, *Proc. Phys. Soc.*, A 64, 1951, p. 874.
([2]) G. T. Wright, *Phys. Rev.*, 91, n° 5, 1953, p. 1282.
([3]) H. Kallmann et G. J. Brucker, *Phys. Rev.*, 108, n° 6, 1957, p. 1122.
([4]) R. B. Owen, *I. R. E. Transactions on Nuclear Science*, nouv. série, 5, n° 3, 1958, p. 198.
([5]) F. Cambou, *Thèse Doct. Sc. Phys.*, Paris, 1961.

(*Centre de Physique nucléaire, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'anisotropie optique de composés cancérogènes.* Note (*) de MM. **Adolphe Pacault**, **Pierre Bothorel** et **Ander Unanue**, présentée par M. Paul Pascal.

Les tentatives faites pour relier les propriétés physiques des molécules à leurs caractères biologiques et particulièrement à leurs propriétés cancérogènes sont nombreuses. A. et B. Pullmann (1) les ont analysées et ont conclu à l'absence de corrélations. Les propriétés cancérogènes, en effet, semblent dépendre de caractéristiques électroniques de régions bien définies des molécules. Les propriétés physicochimiques, en revanche, reflètent l'aspect global de la structure électronique et dans ces conditions semblent impuissantes à déceler une particularité structurale localisée, d'où la conclusion des auteurs qui montrent la caractère fortuit des corrélations proposées.

Il serait bien surprenant, en effet, qu'une propriété aussi complexe que l'activité cancérogène d'une substance puisse être reliée de manière univoque à une propriété physique ou même exclusivement à la structure électronique de certaines régions particulières mais il faut cependant noter certaines coïncidences.

Dès 1946, l'un de nous (2) avait déjà montré que la susceptibilité magnétique des composés cancérogènes est inférieure à celle de composés isomères biologiquement inactifs. Des prévisions faites à cette époque se sont trouvées vérifiées à raison de trois exactes contre une, lorsque fut publiée en 1954 l'expérimentation biologique, postérieure à l'étude magnétique (3).

Nous attirons, aujourd'hui, l'attention sur une concomitance entre l'anisotropie optique de ces mêmes molécules et leur activité cancérogène, en faisant remarquer d'ailleurs que l'anisotropie optique et l'anisotropie magnétique ont pour même origine, la distribution des électrons dans la molécule et plus particulièrement dans les cycles aromatiques.

On sait que l'étude de la diffusion Rayleigh des solutions dans des solvants peu anisotropes permet de déterminer l'anisotropie optique des composés en solution, $\gamma^2 = [(A - B)^2 + (B - C)^2 + (C - A)^2]/2$, A, B, C étant les polarisabilités principales des molécules étudiées (4). La lumière diffusée, par la solution, à angle droit du faisceau incident a une composante polarisée parallèle à ce faisceau incident, qui est directement reliée à l'anisotropie optique du soluté et qu'il est facile de mesurer avec précision grâce à un appareil récemment décrit (5).

Le tableau suivant réunit un certain nombre de composés aromatiques, d'anisotropie optique γ^2, l'expression $(\gamma^2 - \gamma_R^2)/\gamma_R^2$ calculée à partir de l'anisotropie optique de la molécule non méthylée prise pour référence (γ_R^2) et leur activité cancérogène.

Composés.	$\frac{\gamma^2-\gamma_R^2}{\gamma_R^2}$.	Composés.	$\frac{\gamma^2-\gamma_R^2}{\gamma_R^2}$.	Caractère cancérogène.
Benzène......	0	*Benzo-1.2 anthracène*...	0	?
Méthyl »	0,20	Méthyl-8 » ...	0,05	+
Diméthyl-1.2 »	0,43	» -6 » ...	0,05	+
» -1.3 »	0,43	» -7 » ...	0,05	+
» -1.4 »	0,43	» -3 » ...	0,05	+
Triméthyl-1.3.5 »	0,63	» -4 » ...	0,05	+
Naphtalène...	0	» -5 » ...	0,10	+ +
Méthyl-1 » ...	0,11	» -9 » ...	0,17	+ +
» -2 » ...	0,08	» -10 » ...	0,38	+ + +
Diméthyl-1.2 » ...	0,23	Diméthyl-9.10 » ...	0,85	+ + + +
» -1.3 » ...	0,23	Méthyl-20 cholanthrène...............	0,82	+ + + +
» -1.6 » ...	0,23	» -2′ benzo-1.2 anthracène.........	0,34	−
» -2.6 » ...	0,23	» -3′ »	0,34	−
Triméthyl-2.3.5 » ...	0,36	» -4′ »	0,34	−

On constate que l'exaltation de l'anisotropie optique d'une molécule comprenant n cycles benzéniques est environ de $0{,}20/n$ par méthyle. L'influence d'une substitution méthyle sur une molécule aromatique est donc constante, c'est-à-dire que'elle est pratiquement indépendante de la nature du squelette substitué, et de la place de la substitution, ce qui laisse supposer que l'influence s'exerce sur les électrons π de la molécule dont la délocalisation en exclut vraisemblablement l'action préférentielle. Cette remarquable propriété se vérifie bien sur tous les dérivés substitués du benzène et du naphtalène non cancérogènes et sur les dérivés monométhylés en 8, 6, 7, 3, 4 du benzanthracène.

En observant alors les composés méthylés du benzanthracène autres que ceux précédemment nommés, on constate des exaltations importantes de l'anisotropie optique dont la valeur est supérieure à 0,05, et qui sont significatives puisque l'erreur faite sur le rapport $(\gamma^2-\gamma_R^2)/\gamma_R^2$ n'excède pas 0,03.

Tentant est alors, de rapprocher ce résultat de l'activité cancérogène de ces mêmes composés qui varie dans le sens de l'exaltation de l'anisotropie.

Les dérivés méthylés en 8, 6, 7, 3, 4 sont pratiquement inactifs ou fort peu actifs, leur anisotropie est celle qu'on trouve dans les dérivés méthylés du benzène ou du naphtalène. Les dérivés méthylés en 5, 9, 10, diméthylés en 9, 10 et le méthylcholanthrène ont une anisotropie optique d'autant plus grande que l'activité cancérogène est plus grande. Les dérivés méthylés en 2′, 3′, 4′ sont biologiquement inactifs et ont cependant une exaltation de leur anisotropie de 0,34. A. et B. Pullmann avaient également trouvé que la charge de leur région K les classait parmi les dérivés cancérogènes. Signalons aussi que les dérivés 3 et 4 convenablement classés par l'anisotropie optique devraient, si l'on se réfère à la charge de leur région K, être plus cancérogènes que le dérivé méthylé en 9.

Il est, selon toute vraisemblance, impossible de relier de façon simple l'activité cancérogène d'un composé chimique, déjà si difficile à bien définir, à une propriété de la molécule qu'elle soit ou mesurée ou calculée.

La convergence cependant de concomitances, comme l'augmentation de charges électroniques de la région K, la diminution de la susceptibilité magnétique, l'exaltation de l'anisotropie optique et les anomalies d'autres propriétés permettront peut-être de dégager plus complètement qu'il fut possible de le faire jusqu'à présent le type de structure responsable de l'activité cancérogène d'une molécule.

(*) Séance du 25 avril 1962.

(1) A. et B. PULLMANN, *Cancérisation par les substances chimiques et structure moléculaire*, Masson, 1955.

(2) A. PACAULT, *Thèse*, Paris, 1946; *Ann. Chim.*, 1, 1946, p. 527; A. PACAULT et J. HOARAU, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 689.

(3) DE CLERCQ, ZAPDELA et LEHBACH, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 812.

(4) Les polarisabilités principales ne sont pas données car leur calcul nécessite l'emploi d'une systématique des polarisabilités de liaison qui est actuellement en cours d'élaboration (6).

(5) J.-J. PIAUD, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 215.

(6) C. CLÉMENT, *Thèse 3e cycle*, Bordeaux, mars 1962.

(*Laboratoire de Chimie physique, Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, Talence.*)

CHIMIE-PHYSIQUE. — *Activation et dépression des minéraux en flottation à l'aide de cations métalliques.* Note (*) de M. **Pierre Blazy**, transmise par M. Marcel Roubault.

Les réactifs activants et déprimants sont à la base des techniques de flottation sélective. Leur utilisation reste encore empirique. La présente Note a pour but d'expliquer les phénomènes d'activation et de dépression par des remplacements isomorphes superficiels intervenant entre les cations des minéraux et les cations métalliques activants ou déprimants.

Énergétiques des remplacements isomorphiques. — Ces remplacements sont régis par la loi de Coulomb suivant laquelle la force d'attraction de deux ions est proportionnelle aux charges et inversement proportionnelle au carré de la distance. Ainsi, peuvent être isomorphes deux ions de valences et de rayons ioniques identiques, deux ions de mêmes valences et de rayon ioniques différents (dans la limite des 15 % imposée par Goldschmidt), le plus petit remplaçant le plus grand dans ce dernier cas. Enfin, deux ions de mêmes rayons ioniques et de valences différentes peuvent encore être isomorphes, l'ion à valence le plus fort remplaçant l'autre.

Le comportement de l'ion compensateur est dicté par la notion d'énergie réticulaire qui définit les captures les plus probables (travaux de Born et Lande, Kapustinsky, Fersman).

Les faits. — En appliquant les critères de rayons ioniques et d'énergie de réseau aux cas d'activation et de dépression par les cations métalliques cités dans la littérature, on s'aperçoit que sur une centaine de cas différents étudiés par les auteurs, 76 % sont explicables par une théorie basée sur les remplacements isomorphiques.

De plus, il n'y a pas d'exception à la théorie pour les cas classiques d'activation et de dépression par $Pb^{2+}Pb^{4+}Cu^{2+}Mn^{2+}Mn^{4+}$, couramment utilisés dans l'industrie. Les exceptions n'existent que pour des cas non classiques, sans aucune application industrielle, pouvant être considérés comme douteux tels l'activation de la cassitérite par Fe^{3+}, de la blende par Cd^{2+}, de la calcite par Cr^{3+}, etc.

Explication de deux exemples de flottation industrielle par la théorie de remplacement isomorphique. — *Activation de la blende et de la pyrite par* Cu^{2+}. — Pour séparer la galène et la blende, on déprime couramment cette dernière en mobilisant les ions cuivre par du cyanure. Cette action est renforcée par du sulfate de zinc. On active ensuite la blende par un sel soluble de cuivre, en milieu basique pour empêcher la collection de la pyrite. Malgré ces précautions la pyrite a tendance à être collectée.

Si l'on considère que Cu^{2+}, Zn^{2+} et Fe^{2+} ont respectivement pour rayons ioniques 0,72, 0,74 et 0,74; que les coefficients énergétiques sont respectivement 2,10, 2,20 et 2,12, on constate que Cu^{2+} peut remplacer Zn^{2+} et *vice versa* suivant la concentration en Cu^{2+} et Zn^{2+} de la phase liquide. La flottation de la blende est explicable par un remplacement isomorphique de Cu^{2+} par Zn^{2+}, puis par un remplacement de Zn^{2+} par Cu^{2+}. La pyrite reste difficilement déprimée, car Cu^{2+} peut remplacer Fe^{2+}, le sulfure de cuivre étant collectable à pH basique.

Activation des feldspaths et des micas potassiques par Pb^{2+}. — Si l'on considère que K^{+} et Pb^{2+} ont pour rayons ioniques respectifs 1,33 et 1,20; que leurs coefficients énergétiques respectifs sont 0,30 et 1,65, on constate que Pb^{2+} peut remplacer Na^{+} et K^{+} pour donner un édifice plus stable. Dans ce cas, la transformation est irréversible, ce qu'on remarque dans la pratique de ce procédé d'activation.

(*) Séance du 9 avril 1962.

(*Station d'Essais et de Concentration des Minerais, Université de Nancy.*)

COUCHES MINCES. — *Influence de la texture des couches minces de nickel sur leurs propriétés extensométriques.* Note (*) de MM. **Guy Goureaux**, **Bernard Laniepce** et **Robert Cadoret**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Les propriétés des dépôts préparés par évaporation thermique sous vide dépendent de nombreux paramètres, en particulier du taux d'évaporation. Nous résumons ici les propriétés cristallographiques et extensométriques de deux types de dépôts de nickel obtenus dans les mêmes vides (10^{-6} mm Hg) sur support en verre et sur mica :

— les premiers à faible vitesse (inférieure à 20 Å/s) à partir d'un dépôt électrolytique de nickel sur filament de tungstène;

— les seconds par évaporation du nickel à partir d'un creuset de tungstène avec un taux d'évaporation supérieur à 500 Å/s.

Les couches de nickel obtenues suivant ces deux techniques ont été systématiquement étudiées aux rayons X, avant et après recuit. Le rayonnement utilisé était K_α du cuivre issu d'un monochromateur courbe, les lames placées au centre d'une chambre cylindrique de 240 mm de circonférence et 84 mm de hauteur faisaient avec la direction moyenne du faisceau incident un angle de 20°. Les résultats que nous avons obtenus figurent dans le tableau ci-dessous. Les raies correspondent à celles du cubique F de paramètre $a_0 = 3{,}524$ Å.

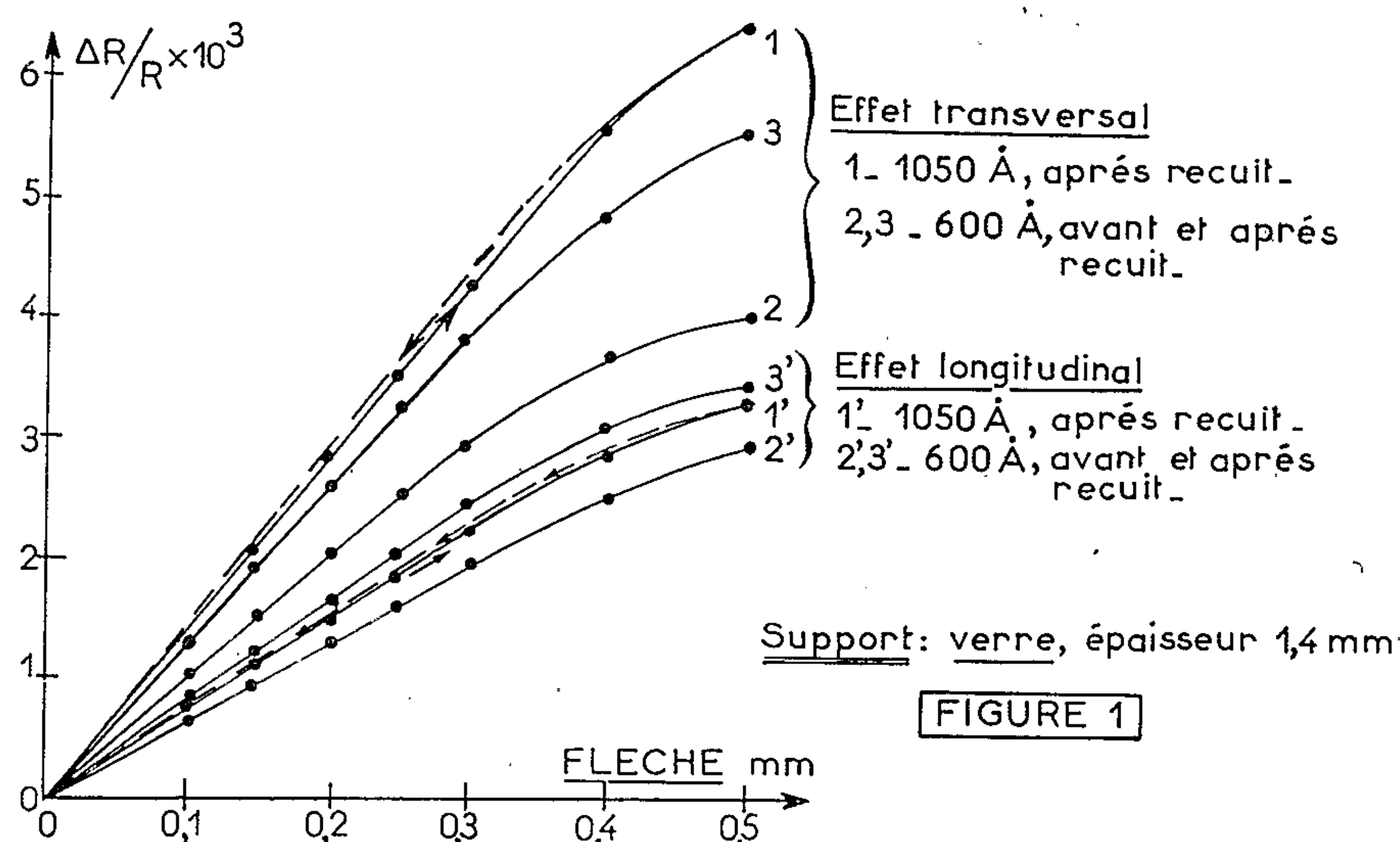
Méthode d'évaporation.	Support et caractéristiques de la couche de nickel.		Résultats.
1re technique.....	Verre	Avant recuit	Raies D. S. homogènes
		Après recuit	Raies D. S. homogènes
	Mica	Avant recuit	Raies D. S. homogènes sauf pour la première, correspondant à (111), qui présente une intensité légèrement plus importante au voisinage de l'équateur
		Après recuit	Id.
2e technique (grande vitesse d'évaporation...	Verre	Avant recuit	Les deux premières raies présentent une intensité plus forte en certaines parties, les autres sont homogènes La première raie correspondant à (111) a son intensité renforcée au voisinage de l'équateur
		Après recuit	Résultat identique avec renforcements d'intensité plus marqués
	Mica	Avant recuit	Fragments de raies D. S. Le milieu du segment correspondant à la réflexion (111) est situé sur la strate équatoriale. Sa longueur est 16 mm
		Après recuit	Résultats identiques mais avec des segments de raies plus courts et plus fins, celui correspondant à la réflexion (111) a une longueur de 8 mm

Les couches de nickel préparées par la première technique d'évaporation manifestent sur le mica une orientation préférentielle des cristallites très peu marquée.

Celles réalisées par la deuxième technique présentent une orientation prédominante des cristallites sur les supports de mica et de verre :

— Sur verre de nombreuses cristallites restent cependant orientées au hasard avant comme après recuit : les raies D. S. sont, à partir de la troisième, continues et homogènes.

— Sur mica l'orientation très marquée est encore améliorée par le recuit, nous n'avons plus alors que des segments de raies presque réduits aux dimensions des taches données par un unique cristal (méthode du cristal tournant).



L'orientation préférentielle que présentent les cristaux correspond à une direction de leurs axes ternaires s'écartant peu de la normale à la lame.

Dans une Note précédente (1) nous avons rapporté les résultats concernant les propriétés extensométriques des couches minces de nickel obtenues par la première méthode (faible taux d'évaporation), nous donnons ci-dessous les résultats essentiels relatifs aux mêmes propriétés des couches obtenues avec un taux d'évaporation élevé.

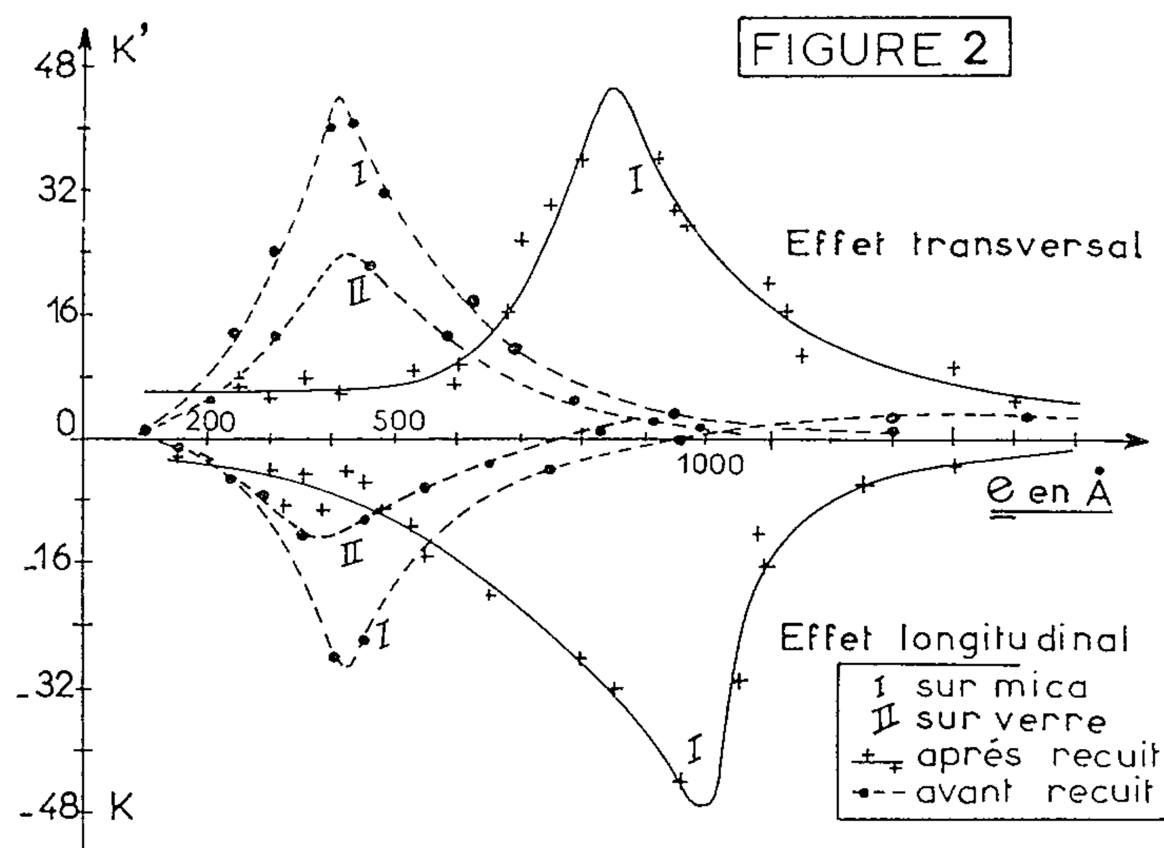
— La variation relative de résistance électrique n'est plus proportionnelle à la flèche dès que cette dernière dépasse une certaine valeur (2,5 mm pour les supports de mica d'épaisseur 5/100e ou 0,25 mm pour les supports de verre d'épaisseur 1,5 mm pour une longueur de 40 mm) (*fig.* 1).

Nous avons donc calculé les coefficients de contrainte k et k' (2) dans la partie linéaire de $\Delta R/R$ correspondant aux faibles flèches.

— Avant recuit, la courbe donnant, en fonction de l'épaisseur, les coefficients k et k' des effets longitudinal et transversal passe par un maximum pour des épaisseurs comparables (environ 400 Å) (*fig.* 2).

— Après recuit, les courbes k et $k' = f(e)$ présentent toujours un maximum qui correspond maintenant à des épaisseurs nettement plus élevées qu'avant recuit (*fig.* 2).

— Les écarts observés sur les valeurs des coefficients k et k' mesurés sur verre et sur mica s'expliquent par la texture moins parfaite des dépôts obtenus sur verre.



Contrairement à ce qu'on observe sur les lames préparées à faible vitesse :

a. les coefficients k et k' des dépôts obtenus par la seconde méthode sont déjà très importants avant recuit, phénomène qui est accentué par le recuit;

b. on observe maintenant une hystérésis du phénomène (courbe 1, *fig.* 1).

(*) Séance du 25 avril 1962.

(1) A. Colombani, B. Laniepce et G. Goureaux, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 480.

(2) A. Colombani, B. Laniepce et P. Huet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3946; P. Thureau, B. Laniepce et A. Colombani, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1919.

(*Laboratoire de Physique des Couches minces et Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Faculté des Sciences de Caen.*)

RADIOCHIMIE. — *Synthèse radiochimique du précalciférol$_2$ par les rayons γ du cobalt* 60. Note (*) de MM. **Pierre Arnaud** et **Francis Balestic**, présentée par M. Francis Perrin.

L'irradiation sous vide de l'ergostérol à l'état solide par les rayons γ du cobalt 60 conduit à la formation de précalciférol$_2$ à une température de 20°C. Le rendement radiochimique en précalciférol$_2$ est égal à 8 pour une dose délivrée de 46.10^{18} eV/g à une intensité de $5,8.10^{18}$ eV/g. h.

Pour permettre l'étude de la radiolyse de l'ergostérol à l'état solide par les rayons γ du cobalt 60, il a été préalablement mis au point une méthode relativement simple d'isolement et de caractérisation du précalciférol$_2$ dans le produit irradié.

Méthode analytique. — Des essais préliminaires effectués sur différents mélanges de produits authentiques, ont permis d'adopter la marche analytique suivante. On dissout directement dans du cyclohexane de qualité « spectrophotométriquement pur » 20 mg d'ergostérol en poudre, irradié sous vide; la solution est ensuite chromatographiée sur une colonne de 4 g de floridine type « Florex XXS 60/100 » ayant subi auparavant un traitement particulier.

La floridine est chauffée pendant 3 h en présence de HCl concentré dans le but d'éliminer la plus grande partie du fer qu'elle contient; après l'élimination de HCl par un lavage prolongé à l'eau distillée, la poudre est alors chauffée pendant 48 h à 40°C et passée successivement sur deux tamis d'ouverture de maille 500 et 100 µ.

Après introduction de la poudre dans une colonne de chromatographie (longueur : 20 cm; diamètre intérieur : 1,4 cm) on effectue un premier lavage avec 80 cm^3 d'éthanol à 95 %; ce lavage a pour effet de maintenir d'une part une capacité d'adsorption élevée et de favoriser d'autre part, comme l'a signalé Green [1], la décomposition sur la colonne d'un produit d'irradiation indésirable, le tachystérol. Un deuxième lavage par 80 cm^3 de cyclohexane rend définitivement la colonne apte à être utilisée en chromatographie d'adsorption.

Après introduction de la solution d'ergostérol irradié, l'élution a lieu avec du CCl_4 de qualité « spectrophotométriquement pur », la vitesse d'écoulement restant inférieure à 2 cm^3/mn. L'identification des différents produits d'irradiation et de l'ergostérol est faite au moyen de leur spectre d'absorption dans l'ultraviolet.

On observe bien, en particulier, la bande caractéristique des enchaînements triéniques conjugués à 2 650 Å. L'expérience a montré que le précalciférol$_2$ passait quantitativement dans les éluats de tête ce qui limite la durée de la chromatographie à 2 h. Pour des durées plus longues, il y a décomposition du précalciférol$_2$ sur la colonne.

Résultats d'irradiation. — Un gramme d'ergostérol du commerce préalablement dégazé sous un vide de 10^{-3} mm Hg a été irradié pendant 8 h à une intensité de $5,8.10^{18}$ eV/g.h et à une température de 20°C, avec les rayons γ du cobalt 60.

Dans ces conditions, le rendement radiochimique en précalciférol$_2$ formé est égal à 8. Si l'irradiation est effectuée à 60°C, on obtient principalement du calciférol$_2$ ou vitamine D_2, ce qui est en accord avec les travaux de Velluz (2) concernant l'équilibre thermique entre le précalciférol$_2$ et le calciférol$_2$.

Des essais sont actuellement en cours pour déterminer les conditions les plus favorables à la radiosynthèse de ce précurseur immédiat de la vitamine D_2.

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) J. GREEN, *Biochem. J.*, 49, 1951, p. 48.

(2) L. VELLUZ, G. AMIARD et A. PETIT, *Bull. Soc. Chim.*, 16, 1949, p. 501.

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Évaluation de l'eau liée non solvante de la cellulose hydratée par la méthode de diffusion des premiers carbinols non adsorbables, à* 0 *et* 25°C. Note (*) de MM. **Dang Vu Bien** et **A.-Bernard Lindenberg**, présentée par M. Georges Champetier.

Par l'emploi de la méthode de diffusion d'équilibre des quatre premiers carbinols (méthanol, éthanol, isopropanol, triméthylcarbinol) s'ordonnant en série de substitution méthylique, il a été trouvé que l'eau non solvante par 100 g de cellulose sèche (ENS) dépend de la température et est reliée au nombre n des groupements méthyliques attachés au carbinol diffusant par la relation ENS = 1,5 n + ELNS, où ELNS représente *l'eau liée non solvante* obtenue par extrapolation; elle est égale à 5,57 g à 0°C et à 3,25 g à 25°C, soit à 0,5 et 0,3 H_2O par motif celloglucane respectivement.

Quand on met en contact la cellulose anhydre avec une solution aqueuse d'un corps non adsorbable, on peut constater, après équilibre, que la concentration de la solution devient plus élevée. Il apparaît ainsi comme si une partie de l'eau de la solution a perdu son pouvoir solvant parce que liée à la cellulose.

Cette eau liée non solvante a été déterminée pour la première fois par G. Champetier (1) par application de la méthode des restes. Le résultat obtenu alors — à savoir que l'eau non solvante forme avec la cellulose un hydrate défini de formule $2C_6H_{10}O_5$, H_2O — a été retrouvé par Tankard (2) et Bloch (3). Ce dernier a cependant observé l'existence d'un deuxième hydrate quatre fois plus riche en eau ($C_6H_{10}O_5$, $2H_2O$), quand la solution en contact avec la cellulose est suffisamment diluée en traceur radioactif (cobalticyanure de potassium).

Mais tout récemment, en faisant varier la nature et la concentration des solutés, Geiger et Nobs (4) ont trouvé que l'eau non solvante ne forme pas d'hydrates définis mais semble être une quantité variable qui dépend à la fois de la nature et de la concentration des solutés servant à sa détermination, confirmant l'idée antérieurement émise par d'autres auteurs (5).

Devant ces faits, il nous a paru digne d'intérêt de vérifier ce dernier point par l'emploi de la méthode de diffusion d'équilibre des premiers carbinols hydrophiles et non adsorbables, formant une série de substitution des groupes méthyle, dont le premier terme peut être considéré comme étant l'eau elle-même. Elle consiste à mettre en contact un poids P_s de solution de carbinol de concentration m_1 avec un poids P_c de cellulose. Après équilibre, la détermination de la concentration finale m_2 de la solution permet de calculer la proportion de l'eau non solvante par 100 g de cellulose (ENS) :

$$\text{ENS} = 100 \times \frac{P_s}{P_c}\left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right).$$

Pratiquement, 6,5 g de cellulose sous forme de papier Whatmann n° 1, à 3-5 % d'eau (dont on tient compte dans les calculs), est mis en contact, dans des tubes hermétiquement fermés, avec 23 g de solution de carbinol à la température soit de 0°C soit de 25°C. Après 14-20 h de contact, le mélange est centrifugé, la solution surnageante soutirée, puis soumise au dosage chromométrique ou argentochromométrique (butanol tertiaire), ce qui fournit m_2. La détermination de la concentration initiale m_1 est faite sur des tubes sans cellulose soumis aux mêmes opérations. A noter que m_1 et m_2 sont obtenues avec une erreur relative ne dépassant pas $\pm$ 2 °/₀₀. Cependant, les résultats de ENS sont entachés d'une erreur pouvant atteindre $\pm$ 10 %, due au mode de détermination indirecte de l'eau non solvante.

Eau non solvante (ENS) de la cellulose à 0 et 25°C.

		ENS à 0°C.			ENS à 25°C.		
Alcool diffusant.	Molarité.	Nombre d'expériences.		Moyenne.	Nombre d'expériences.		Moyenne.
Méthanol	0,07	4	6,26 - 7,36	6,95	4	4,44-4,84	4,65
	0,13	4	6,37 - 7,63		-	-	
	0,33	3	6,95 - 7,62		-	-	
	0,66	3	6,675- 7,14		3	4,65-4,70	
Éthanol	0,1	10	8,25 - 8,93	8,68	-	-	6,37
	1,0	3	8,45 - 8,98		4	5,82-6,87	
Propanol secondaire	0,2	4	9,79 -10,71	9,96	-	-	7,68
	1,0	8	9,11 -10,58		4	7,14-8,03	
	2,0	8	9,21 -10,45		-	-	
Butanol tertiaire	0,15	4	10,81 -12,73	11,60	-	-	9,15
	0,3	4	10,81 -12,81		3	8,70-9,55	
	1,5	8	10,23 -12,75		-	-	

D'après ces résultats, il apparaît que : 1° Pour un carbinol donné, ENS semble être indépendante de la concentration, prouvant ainsi que les carbinols utilisés ne s'adsorbent pas sur la cellulose d'une manière appréciable; 2° ENS dépend de la température et du nombre n des groupements méthyliques attachés au carbinol, la relation dégagée étant

$$\text{ENS} = 1{,}5n + \text{Cte} = 1{,}5n + \text{ELNS}.$$

Alcool. diffusant.	ENS à 0°C			ENS à 25°C		
	calculée.	mesurée.	différence.	calculée.	mesurée.	différence.
Méthanol	7,07	6,95	+0,12	4,75	4,65	+0,10
Éthanol	8,57	8,68	−0,11	6,25	6,37	−0,12
Propanol-2	10,07	9,96	+0,11	7,75	7,68	+0,07
Butanol-3	11,57	11,60	−0,03	9,25	9,15	+0,10

Nous interprétons la constante de la formule ci-dessus comme exprimant la valeur ENS correspondant à l'eau (ELNS) envisagée comme molécule hydroxylée dépourvue de groupements organiques, ce qui donne : ELNS à 0°C = 5,57 g et à 25°C = 3,25 g.

Notons enfin que la valeur de ELNS dégagée à 0°C correspond à l'hydrate $2C_6H_{10}O_5$, H_2O trouvé par G. Champetier avec l'hyposulfite comme diffusant.

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) G. Champetier, *Ann. Chim.*, 20, 1933, p. 5.
(2) J. Tankard, *I. Text. Inst.*, 28, 1937, p. 263.
(3) B. Bloch, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1601 et 250, 1960, p. 3177.
(4) E. Geiger et H. Nobs, *Helv. Chim. Acta*, 44, 1961, p. 1724.
(6) I. Farrar, S. M. Neale, G. R. Williamson, *Nature*, London, 1951, p. 524.

(*Laboratoire de Biochimie physique, C. N. R. S., 16, rue Claude-Bernard, Paris.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la formation d'un composé du type aurine en solution basique du dihydroxy-4.4' diphénylméthane.* Note (*) de M. **Mihailo S. Jaćović**, présentée par M. Georges Champetier.

Un composé du type aurine a été isolé d'une solution aqueuse basique du dihydroxy-4.4' diphénylméthane, chauffée à l'air, à 100°, pendant plusieurs heures. La formation des chromophores de ce type est avant tout responsable de la coloration des polycondensats obtenus entre le phénol et le formaldéhyde en milieu basique.

La réaction entre phénols-alcools possédant un groupe hydroxyméthylé en position para, suivie de la formation d'un pont méthylénique entre les restes phénoliques par élimination de 1 mol de formaldéhyde et de 1 mol d'eau, est très importante dans la condensation du phénol et du formaldéhyde en milieu basique [(1) à (4)]. Ainsi les résines formophénoliques comportent des motifs correspondant à la molécule du dihydroxy-4.4' diphénylméthane; or ce dernier n'est pas seulement un des intermédiaires isolables dans la formation des macropolymères mais constitue aussi un motif structural fondamental de la résine définitive. Son comportement spectral (5), identique à celui de la résine, confirme également cette considération.

De ce fait, nous avons cherché à déterminer la structure des groupes chromophores prenant naissance en solution aqueuse basique du dihydroxy-4.4' diphénylméthane, en présence d'air.

Une solution de dihydroxy-4.4' diphénylméthane (I) (0,5 mole/l), contenant 2 moles de soude par mole de (I), a été chauffée à l'air, à 100°, pendant plusieurs heures. La solution devenue rouge foncé a été ensuite acidifiée par l'acide acétique N, le précipité coloré filtré, lavé à l'eau et séché à l'air est extrait au Soxhlet successivement au benzène et à l'éther. Les extraits ont été chromatographiés séparément sur alumine. De l'extrait benzénique jaune clair il a été possible de récupérer le produit initial. L'extrait éthéré, jaune orangé, a fourni un produit rouge cristallin. Ce dernier a été soumis de nouveau à deux chromatographies successives, et finalement séché à 80° pendant 1 h (II). Les rendements en produit (II) sont très faibles : environ 0,2 mg par gramme de produit de départ et par heure de réaction.

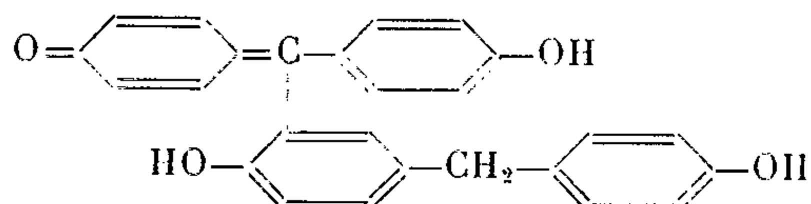
En solution dans le méthanol aqueux à 25 % les spectres d'absorption du produit (II) sont analogues à ceux de l'aurine (6). Le spectre de la solution basique présente une bande très importante entre 600 et 425 mμ avec maximum à 543 mμ et inflexion vers 498 mμ; une autre bande moins importante part de 425 mμ vers de plus courtes longueurs d'onde. L'acidification par l'acide chlorhydrique provoque un effet hypsochrome, mais l'intensité de la nouvelle bande à 489 mμ reste comparable à celle de la bande originelle en solution basique à 543 mμ; un phénomène

analogue a été expliqué pour le cas de l'aurine par formation d'un composé oxonium ([6]). En faisant l'acidification par l'acide acétique, le spectre présente alors deux bandes beaucoup plus faibles : une avec maximum vers 465 mμ et l'autre partant de 415 mμ vers les plus courtes longueurs d'onde.

Le composé (II) est réductible en solution hydroalcoolique basique ou acide par action du zinc avec disparition totale de la coloration. Les solutions réduites sont réoxydables à l'air avec réapparition, en milieu basique, de la bande à 545 mμ et de celle en deça de 425 mμ.

L'analyse élémentaire du produit (II) est la suivante : C % 75,29-75,23; H % 5,56-5,65. Masse moléculaire d'après la méthode de Rast : 385; par ébullioscopie dans le cyclohexanol : 425.

D'après le mode de préparation, le comportement spectral, les propriétés chimiques, la composition élémentaire et la masse moléculaire, nous attribuons à ce composé (II) la formule suivante :



Dans les conditions d'isolement et de purification ce composé retient énergiquement une molécule d'eau ([7]), sa composition élémentaire correspond à la formule brute $C_{26}H_{20}O_4.H_2O$ (calculé %, C 75,35; H 5,35; M = 414).

La formation de ce composé rappelle celle de l'aurine à partir de (I) et du phénol par action du nitrite de sodium en milieu acide sulfurique concentré ([8]). L'agent d'oxydation plus doux et le milieu aqueux sont, cependant, dans le cas présent, responsables des très faibles rendements.

Il est logique d'admettre cette réaction possible avec d'autres dihydroxydiphénylméthanes, avec leurs homologues supérieurs et avec leurs dérivés hydroxyméthylés formés dans un mélange réactionnel phénol-formaldéhyde-soude. Les chromophores de ce type sont avant tout responsables de la coloration des résines formophénoliques.

(*) Séance du 16 avril 1962.

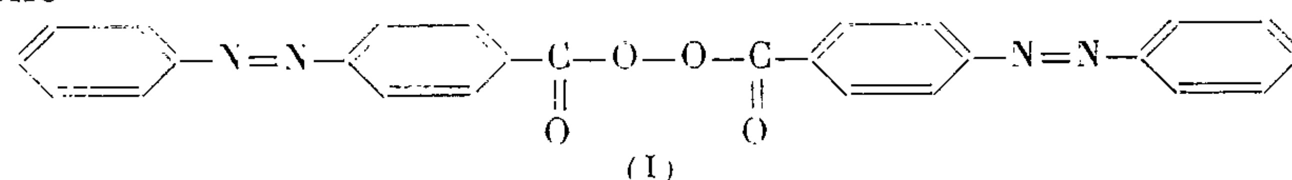
([1]) E. Ziegler et G. Zigeuner, *Kunststoffe*, 39, 1949, p. 191.
([2]) R. Barthel, *Plastica*, 2, 1949, p. 247.
([3]) J. H. Freeman et C. W. Lewis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 2080.
([4]) J. Reese, *Kunststoffe*, 45, 1955, p. 140.
([5]) M. S. Jačović, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2339.
([6]) W. R. Orndorff et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 49, 1927, p. 1545.
([7]) M. Gomberg et H. R. Snow, *J. Amer. Chem. Soc.*, 47, 1925, p. 198.
([8]) Caro, *Ber. der deutsch. Chem. Gesel.*, 25, 1892, p. 948.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation du méthacrylate de méthyle en présence d'un catalyseur coloré. Incorporation de groupes terminaux colorés dans les chaînes de polyméthylméthacrylate de méthyle.* Note (*) de MM. **François Rocaboy** et **Hermann Kämmerer**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans une Communication précédente (1), nous avons montré que lorsqu'on polymérise le styrène à 80° en présence de peroxyde de phénylazobenzoyle comme catalyseur, les produits de décomposition de celui-ci sont fixés sur les chaînes de polystyrène par des liaisons de covalence.

On sait déjà depuis longtemps que le peroxyde de dibenzoyle peut être utilisé comme initiateur dans le cas de la polymérisation du méthacrylate de méthyle (M. M. A.). C'est en utilisant un halogène comme élément caractéristique marqué du peroxyde de dibenzoyle qu'on a pu montrer que les produits de décomposition du catalyseur mis en jeu sont fixés sur le polymère par des liaisons chimiques [(2), (3)]. La connaissance du nombre de groupes catalytiques incorporés à chacune des chaînes macromoléculaires permettant de déterminer la structure du polyméthacrylate de méthyle (P. M. M. A.), elle revêt de ce fait une signification particulière. C'est pourquoi nous avons cherché à incorporer aux chaînes de polyméthacrylate de méthyle des groupes terminaux présentant à la fois l'avantage d'une application facile et celui d'une détermination précise (4). La polymérisation du M. M. A. en présence du peroxyde de phénylazobenzoyle dont nous avions déjà effectué la synthèse pour l'étude de la polymérisation du styrène



(I)

point de décomposition 147-148°C, devrait ici nous permettre de préciser le mécanisme de la réaction de rupture intervenant lors de la polymérisation.

Polymérisation. — Le M. M. A. est purifié suivant la méthode classique, puis distillé trois fois sous courant d'azote à une pression de 12 mm Hg. Les conditions de polymérisation des deux échantillons de P. M. M. A. étudiés sont résumées dans le tableau I.

TABLEAU I.

Polymérisation du M. M. A. en présence de peroxyde de phénylazobenzoyle.

Polymérisation.	Monomère (g).	Peroxyde (g).	Température (°C).	Durée (mn).	Conversion (%).
II	44	0,38	60	300	18
VI	40	1,25	100	50	19

La purification du polymère s'accompagnant d'une perte assez importante de celui-ci, les résultats de la dernière colonne ne sont donnés qu'à titre d'indication.

Purification du polymère. — Pour séparer le polymère du reste du catalyseur ou de ses produits de décomposition, nous avons utilisé la méthode déjà mise au point lors de l'étude de la polymérisation du styrène en présence de ce même catalyseur ([5]). Cette méthode consiste à faire passer la solution du polymère dans le toluène à travers une colonne d'oxyde d'aluminium basique. Après passage à travers la colonne, la solution de polymère est soumise à cinq précipitations successives. Des mesures colorimétriques effectuées dans des conditions bien déterminées ([6]), après chaque précipitation, montrent que la quantité d'initiateur contenue dans le polymère reste constante.

Un test effectué parallèlement à partir d'un P. M. M. A. incolore, en solution dans le toluène auquel on a ajouté du peroxyde de phénylazobenzoyle, permet de s'assurer de l'efficacité de la méthode de séparation. Au cours du passage à travers la colonne, le peroxyde qui est absorbé par l'oxyde d'aluminium forme un anneau rouge orangé à la partie supérieure de la colonne. Quant aux produits de décomposition du peroxyde coloré qui ne sont pas absorbés par la colonne d'alumine, ils sont facilement éliminés lors de la précipitation du polymère.

Au cours de la polymérisation du M. M. A. en présence de l'initiateur coloré, certains produits de décomposition de ce dernier se fixent sur les chaînes macromoléculaires par des liaisons de covalence. La décomposition thermique du peroxyde fournit des radicaux qui, en venant s'additionner à une molécule de monomère, amorcent la réaction de polymérisation.

(*) Séance du 25 avril 1962.

([1]) H. Kämmerer, F. Rocaboy et W. Kern, *Makromolekulare Chem.*, 51, 1962, p. 222.

([2]) H. Kämmerer, *Dissertation*, Freiburg, B, 1941.

([3]) W. Kern et H. Kämmerer, *J. Prakt. Chem.*, 161, 1942, p. 239.

([4]) C. C. Price, R. W. Kell et E. Krebs, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 4403.

([5]) F. Rocaboy, *Dissertation*, Mainz, 1961, D 77.

([6]) H. Kämmerer et F. Rocaboy, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2162.

(*Institut für Organische Chemie, Mayence.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Solubilité dans les solvants mixtes. Relations entre propriétés des solutions saturées et corps de fond.* Note (*) de MM. **Joseph Heubel** et **Bernard Vandorpe**, transmise par M. Louis Hackspill.

Isotherme de solubilité $NaCO_2H - C_2H_5OH - H_2O$ à 15°. Le logarithme de la concentration exprimée en moles de sel pour 100 moles de solvant varie linéairement avec la fraction molaire des constituants du solvant dans le domaine d'équilibre avec un corps de fond donné. Il en est de même du logarithme de la viscosité. Le changement de corps de fond est marqué dans les deux cas par une cassure.

Continuant une étude amorcée il y a deux ans [1] et dont les conclusions ont été étendues depuis [2] il nous a paru intéressant de choisir comme nouveau test le système formiate de sodium, éthanol, eau pour deux raisons principalement : existence d'un domaine de démixion à 25 et 20°, qui disparaît à 15° et données contradictoires sur la solubilité dans l'eau [[3], [4]] dans le domaine qui s'étend de 15 à 28°. Les données étant en bon accord en dehors de ce domaine il nous semble impossible d'attribuer les écarts importants entre 15 et 28° à des erreurs expérimentales.

Les équilibres de solubilité sont établis suivant la méthode classique : agitation du mixte solvant-électrolyte à 15° ± 0°,1 avec contrôle par mesure de densité de solution. Le corps de fond, extrait isothermiquement sur verre fritté est pressé rapidement entre feuilles de papier filtre dans une pièce où la température est aussi voisine que possible de 15°.

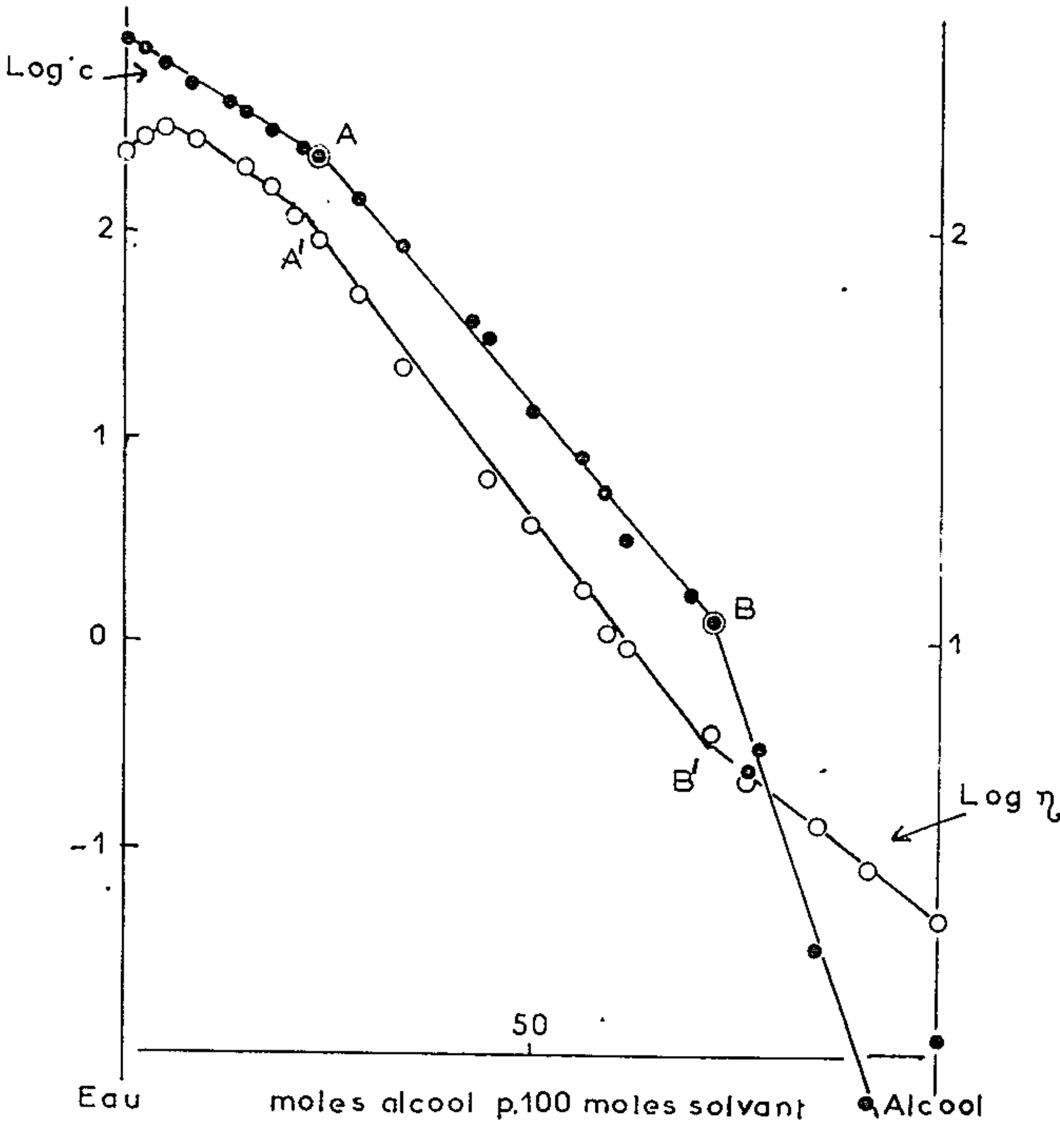
Le dosage de l'alcool se fait par oxydation nitrique-chromique. Néanmoins, étant en présence de formiate, réducteur, nous sommes obligés de distiller le solvant sous vide, la source froide étant l'air liquide. Pour éliminer tout l'alcool on rajoute de l'eau et évapore chaque fois à sec, la source chaude étant maintenue vers 30-35°. Le formiate est dosé sur une prise séparée sous forme de chlorure comme précédemment [1]. Pour chaque solution nous faisons une mesure de viscosité et une mesure de densité. Les déterminations expérimentales ont été très nombreuses — une quarantaine de points dont une vingtaine rassemblés dans le tableau I — pour confirmer, dans la mesure du possible, l'existence de deux hydrates très voisins que nous révèle l'utilisation de la méthode des restes. Nous retrouvons un hydrate à $2H_2O$ connu, en équilibre avec les solutions riches en eau et même avec l'eau pure alors que, d'après [4], 15° est la température du point de transition trihydrate-dihydrate. Pour éviter toute transformation, le corps de fond a été dosé comme dans la méthode des restes, en évaluant par analogie la masse de solution retenue. Nous caractérisons sans ambiguïté le dihydrate. De plus, le point correspondant à la solution sur la courbe logarithmique est exactement dans le prolon-

TABLEAU I.

Système $NaCO_2H$-C_2H_5OH-H_2O *à* 15°.

Solution (grammes pour 100 g).		Corps de fond (grammes pour 100 g).		Moles C_2H_5OH pour 100 moles solvant.	Log_e moles $NaCO_2H$ pour 100 moles solvant.	Viscosité η (c. p.).	Corps de fond.
$NaCO_2H$.	C_2H_5OH.	$NaCO_2H$.	C_2HO_3H.				
42,1	0	63,7	0	0	2,95	8,93	$NaCO_2H$, $2H_2O$
40,2	3,5	-	-	2,3	2,91	9,31	»
37,4	7,1	-	-	4,7	2,83	9,5	»
34,1	12,3	-	-	8,2	2,73	9,23	»
30,6	18,9	61,8	2,2	12,7	2,64	-	»
28,9	21,9	-	-	14,8	2,58	8,70	»
26,3	26,2	-	-	17,75	2,49	8,23	»
24,07	31,3	58,0	5,8	21,5	2,42	7,77	»
22,8	33,8	58,6	6,4	23,3	2,37	7,11	$NaCO_2H$, $2H_2O$ + $NaCO_2H$, 1,75 H_2O
21,2	35,6	61,6	5,0	24,5	2,28	-	$NaCO_2H$, 1,75 H_2O
18,5	41,1	64,6	3,7	28,5	2,16	6,35	»
14,5	48,7	-	-	34,0	1,93	5,35	»
10,0	59,0	65,9	2,16	42,63	1,58	4,15	»
6,2	67,4	67,7	2,7	49,9	1,13	3,63	»
4,8	72,9	-	-	56,1	0,915	3,11	»
4,0	75,7	-	-	58,8	0,74	2,77	»
3,07	77,8	66,0	4,0	61,4	0,5	2,67	»
2,25	83,3	-	-	69,22	0,23	-	»
1,95	84,7	77,6	10	71,4	0,108	2,19	$NaCO_2H$, 1,75 H_2O + $NaCO_2H$
1,0	89,2	-	-	78,1	0,51	-	$NaCO_2H$
0,9	88,3	90,3	7,6	76,2	−0,624	2,0	»
0,4	93,1	88,6	9,4	84,8	−1,49	1,75	»
0,16	96,1	90,0	9,2	91,0	−2,24	1,58	»
0,2	99,8	-	-	100	−1,92	1,39	»

Le dernier point est aberrant probablement en raison de l'imprécision sur les très faibles concentrations.



gement de la branche dihydrate. Lorsque la fraction molaire en alcool du solvant dépasse 0,24, l'extrapolation suivant la méthode des restes converge dans un domaine compris entre 68 et 70 % $NaCO_2H$, ce qui conduit à conclure à l'existence d'un hydrate de formule comprise entre $NaCO_2H$, 1,77 H_2O et $NaCO_2H$, 1,62 H_2O (dihydrate, 65,4 %). La tendance statistique des points à se grouper vers 68 % et l'existence d'une maille à 4 molécules pour le sel anhydre nous ferait pencher vers la formule 4 $NaCO_2H$, 7 H_2O, soit $NaCO_2H$, 1,75 H_2O qui reste à vérifier. Cet hydrate n'a jamais été signalé à notre connaissance. Le spectre de rayons X, riche en raies, diffère de celui du dihydrate et du sel anhydre, tout en ayant quelques raies communes.

Les courbes $\log_e [NaCO_2H]$ en moles pour 100 moles de solvant et $\log_e \eta$ en fonction de la fraction molaire du solvant sont des droites dans le domaine d'existence d'un corps de fond donné et présentent deux cassures nettes (A, B, A', B' respectivement, *figure*). Il en est de même si l'on envisage la viscosité spécifique.

Le passage par un maximum de la courbe de viscosité—solutions riches en eau—est probablement en relation avec l'existence d'un maximum dans le cas du solvant. A la lumière de ces résultats, on peut se demander si les valeurs de Groschuff ([3]), beaucoup trop fortes, ne se rapportent pas à un équilibre métastable avec l'hydrate à 1,75 H_2O qu'il est difficile de distinguer dans les solutions aqueuses du dihydrate. Les valeurs recalculées donnent d'ailleurs, sauf erreur, un hydrate légèrement inférieur à $2H_2O$. L'extrapolation de la droite AB nous donne aussi une valeur bien plus forte que la solubilité réelle.

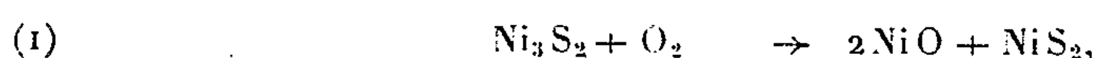
(*) Séance du 16 avril 1962.

([1]) J. HEUBEL et D. COUPÉ, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1058.
([2]) J. HEUBEL et B. DEVALLEZ, Communication à la Société Chimique de Lille, 13 décembre 1961; *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 231.
([3]) E. GROSCHUFF, *Ber.*, 36, 1903, p. 1783-1795.
([4]) E. ELÖD et K. TREMEL, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 165, 1927, p. 161-170.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences, 103, rue B.-Delespaul, Lille.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude du mécanisme de l'oxydation du sous-sulfure de nickel* Ni_3S_2 *en régime lent et à basse pression.* Note (*) de Mme **Denise Delafosse**, MM. **Jean-Claude Colson** et **Pierre Barret**, transmise par M. Louis Hackspill.

Nous avons établi qu'entre 200 et 275°C, le processus réactionnel se développe en deux stades avec NiS_2 comme phase intermédiaire :



(1) $$Ni_3S_2 + O_2 \rightarrow 2\,NiO + NiS_2,$$



(2) $$NiS_2 + Ni_3S_2 \rightarrow 4\,NiS.$$

Entre 275 et 350°C environ, une troisième réaction se développe concurremment :



(3) $$NiS_2 + O_2 \rightarrow NiS + SO_2\nearrow.$$

Ayant établi le rôle de la liaison nickel-soufre dans l'oxydation catalytique de l'hydrogène sulfuré sur certains composés du nickel, nous nous étions préoccupés de la résistance propre à l'oxydation de ces masses de contact. Après les observations qualitatives rapportées dans une Note précédente (1) nous avions entrepris une étude cinétique approfondie de l'oxydation des sulfures de nickel. Entre temps, un processus d'oxydation de Ni_3S_2 fut publié par Pannetier, Abegg et Guénot (2), mais le mécanisme proposé ne pouvait rendre compte de nos observations qui mettent en évidence une phase supplémentaire NiS_2.

Pour déceler le mécanisme d'oxydation de Ni_3S_2 pulvérulent, nous avons mis en œuvre les principes fondamentaux de la méthode élaborée par l'un de nous avec L.-C. Dufour (3). Cette méthode permet le contrôle en fonction du temps de l'évolution des phases par analyse radiocristallographique et chimique en même temps que l'enregistrement des variations de masse de l'échantillon au moyen de la thermobalance à hélice de quartz à enregistrement graphique système Barret (4).

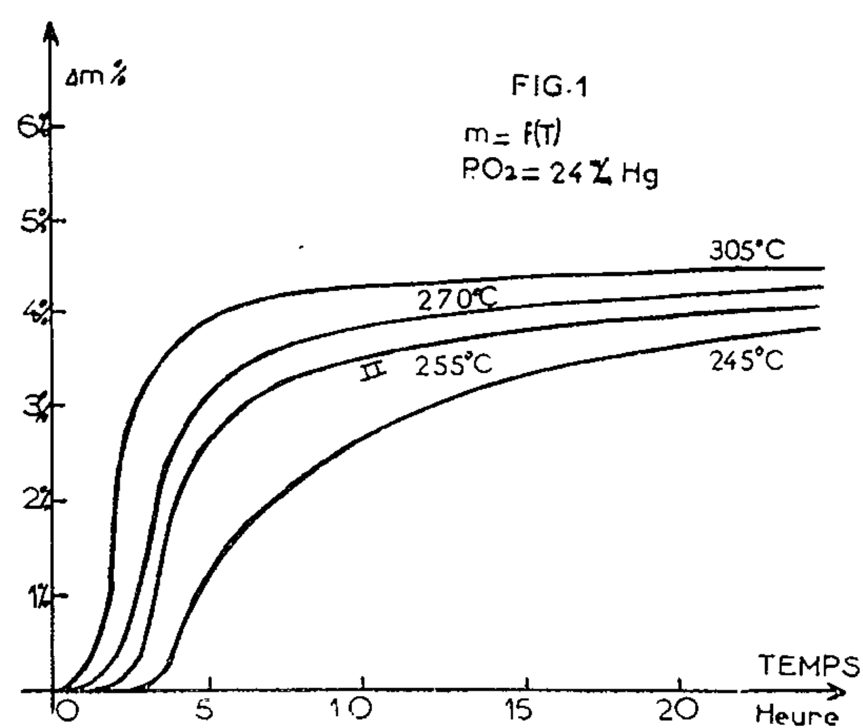
L'épaisseur du lit réactionnel est choisie en fonction des paramètres définissant la texture de l'échantillon (perméabilité, porosité, surface spécifique) et de la température, de telle façon que, sous une pression donnée d'oxygène, la transformation se déroule à coup sûr en « régime chimique » (5). L'élimination des gaz éventuellement formés (SO_2) vers un piège à air liquide est favorisée par une circulation de l'oxygène.

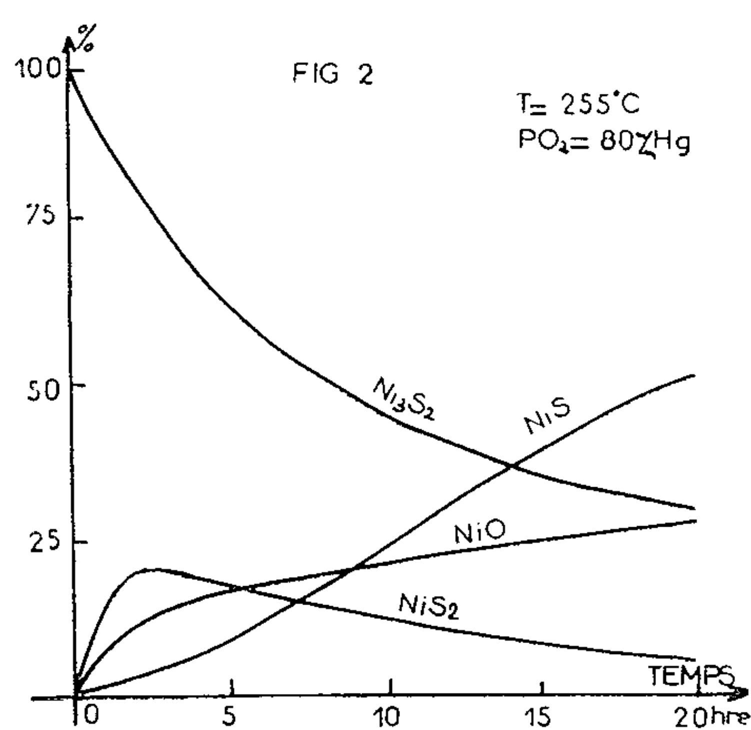
Les résultats sont exprimés, d'une part au moyen des courbes de variation relative de masse en fonction du temps à diverses températures (*fig.* 1), d'autre part au moyen du diagramme représentant à une température et à une pression données, l'évolution des différentes phases en fonction du temps (*fig.* 2).

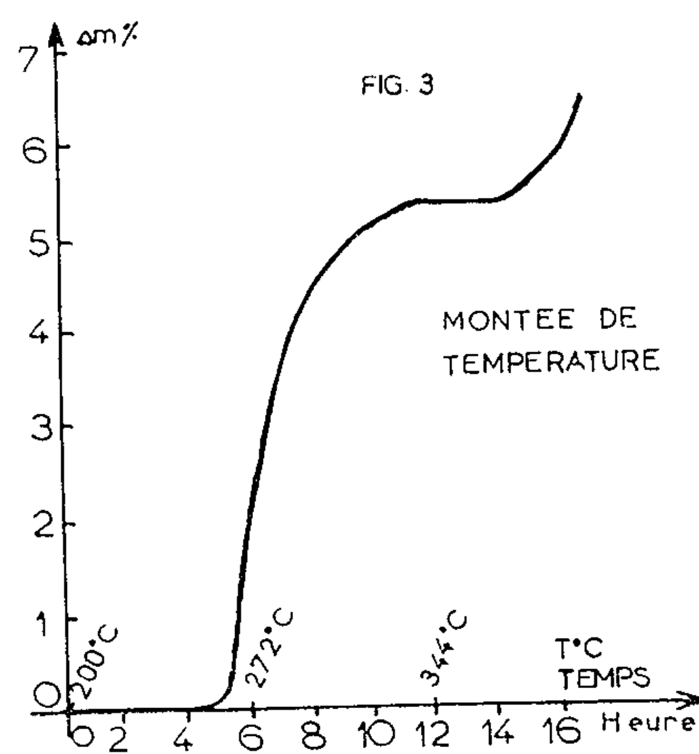
Le domaine de pression exploré s'étale de 18 à 65 mm Hg d'oxygène. Dans ce domaine, l'influence de la variation de pression est négligeable comme si la réaction était d'ordre nul par rapport à la pression.

Il convient également de remarquer que la réaction peut avoir lieu à une température nettement inférieure à la température de 250°C donnée par Pannetier et ses collaborateurs ([2]) : 200°C par exemple, mais comme on le voit sur la figure 1, la réaction présente alors des temps d'induction pouvant atteindre plusieurs heures et décroissant à mesure que la température augmente.

En montée linéaire de température (*fig.* 3) la réaction paraît effectivement débuter plus haut, mais il convient justement de tenir compte de la







période d'induction pendant laquelle la croissance linéaire de la température continue à se faire. La courbe obtenue met en évidence deux stades réactionnels séparés par un palier qui ne correspond pas à l'accroissement de masse théorique $\Delta m = 6{,}7\ \%$ résultant du schéma proposé par ces auteurs :



$$Ni_3S_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow NiO + 2NiS;$$

mais à une valeur inférieure que nous expliquerons.

Le second stade réactionnel correspondant à l'oxydation de NiS fera l'objet d'une autre publication.

Le processus complexe du premier stade réactionnel, tel qu'on peut le déduire de notre diagramme d'évolution des phases (*fig.* 2), peut se schématiser ainsi :

a. Dans le domaine de température compris entre 200 et 275°C, dès la période d'induction terminée, la variation rapide de la masse correspond à la formation simultanée de l'oxyde et du disulfure par réaction solide-gaz :



$$Ni_3S_2 + O_2 \rightarrow 2NiO + NiS_2. \quad (1)$$

Le monosulfure apparaît ensuite en quantité croissante tandis que la variation de masse se ralentit. L'apparition du monosulfure peut s'expliquer par la réaction solide-solide thermodynamiquement possible :



$$NiS_2 + Ni_3S_2 \rightarrow 4NiS \quad (2)$$

et que nous avons réalisée expérimentalement d'une façon indépendante pour étudier sa vitesse.

Le bilan réactionnel global reste le même que celui proposé par les auteurs cités, mais le processus est différent puisqu'il fait intervenir la phase intermédiaire NiS_2.

Dans le domaine de température indiqué, les quantités de SO_2 analysées restent très faibles.

b. Entre 280 et 370° environ, les quantités croissantes de SO_2 sont dégagées en fonction de la température. Cela tient à ce que NiS_2 formé par la réaction (1) commence à s'oxyder à partir de 280°C en donnant NiS suivant le schéma



$$NiS_2 + O_2 \rightarrow NiS + SO_2 \nearrow \quad (3)$$

Cela explique ce que nous avions annoncé plus haut : que l'augmentation relative de masse Δm % n'atteigne pas en réalité 6,7 %, une partie du soufre de l'échantillon initial passant dans ce domaine de température dans la phase gazeuse sous forme de SO_2 conformément à la réaction (3) qui entraîne une diminution de masse du système.

(*) Séance du 25 avril 1962.

(1) D. Delafosse, P. Barret, M. Abon et A. Lavier, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3250.

(2) G. Pannetier, G.-L. Abegg et J. Guénot, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 11, 1961, p. 2126-2131.

(3) P. Barret et L.-C. Dufour, *Comptes rendus*, 254, 1962, (à paraître).

(4) P. Barret, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, n° 58, 1958, p. 376.

(5) P. Barret et L. Bonnetain, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 576.

(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, Dijon.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Équilibres liquide-solide dans le binaire acide perchlorique-eau.* Note (*) de MM. **Guy Mascherpa**, **André Pavia** et **Antoine Potier**, présentée par M. Paul Pascal.

L'étude expérimentale de ce diagramme entre 58 et 74 % en poids d'acide perchlorique démontre qu'il existe dans cette zone quatre composés à fusion congruente qui sont les hydrates à 2, 2,5, 3 et 3,5 mol d'eau. Leurs températures de fusion et les coordonnées des eutectiques correspondants sont indiquées.

Cette Note représente la première partie d'une redétermination complète du diagramme des équilibres liquide ⇌ solide du binaire $HClO_4$-H_2O. Elle est consacrée à la zone des concentrations comprises entre 58 et 74 % en poids d'acide.

Le binaire $HClO_4$-H_2O a fait antérieurement l'objet de deux études contradictoires; l'une classique, due à Van Wyk ([1]) date de 1906, l'autre, moins connue, due à Brickwedde ([2]) a été publiée en 1949.

Le premier de ces auteurs a, dans la zone considérée, indiqué l'existence de cinq composés définis, aucun d'entre eux n'a été confirmé par le second.

Le présent travail a été fait en utilisant conjointement les ressources de l'analyse thermique différentielle à l'échauffement et de la méthode des solubilités. Les techniques employées ont déjà été décrites ([3]).

Les solutions à moins de 65 % en poids d'acide étaient obtenues par dilution d'acide du commerce de pureté vérifiée. Les solutions à plus de 65 % provenaient d'une concentration de ce même acide par de faibles quantités d'acide perchlorique anhydre recueillies directement en cours de distillation ([4]) et à 0°C. La concentration de l'acide de base était mesurée avec précision, celles des solutions initiales étaient déterminées par pesée. Après expérience, les titres étaient mesurés ou vérifiés par acidimétrie de précision.

Les résultats sont rassemblés sur la figure. Il y a quatre hydrates sur les cinq qu'aurait mis en évidence l'étude de Van Wyck. Ce sont les composés à 2, 2,5, 3 et 3,5 mol d'eau pour 1 mol d'acide. Il n'y a qu'une forme de trihydrate alors que Van Wyck en avait trouvé deux. Les caractéristiques des trois autres composés sont très différentes de celles qu'avait trouvées cet auteur.

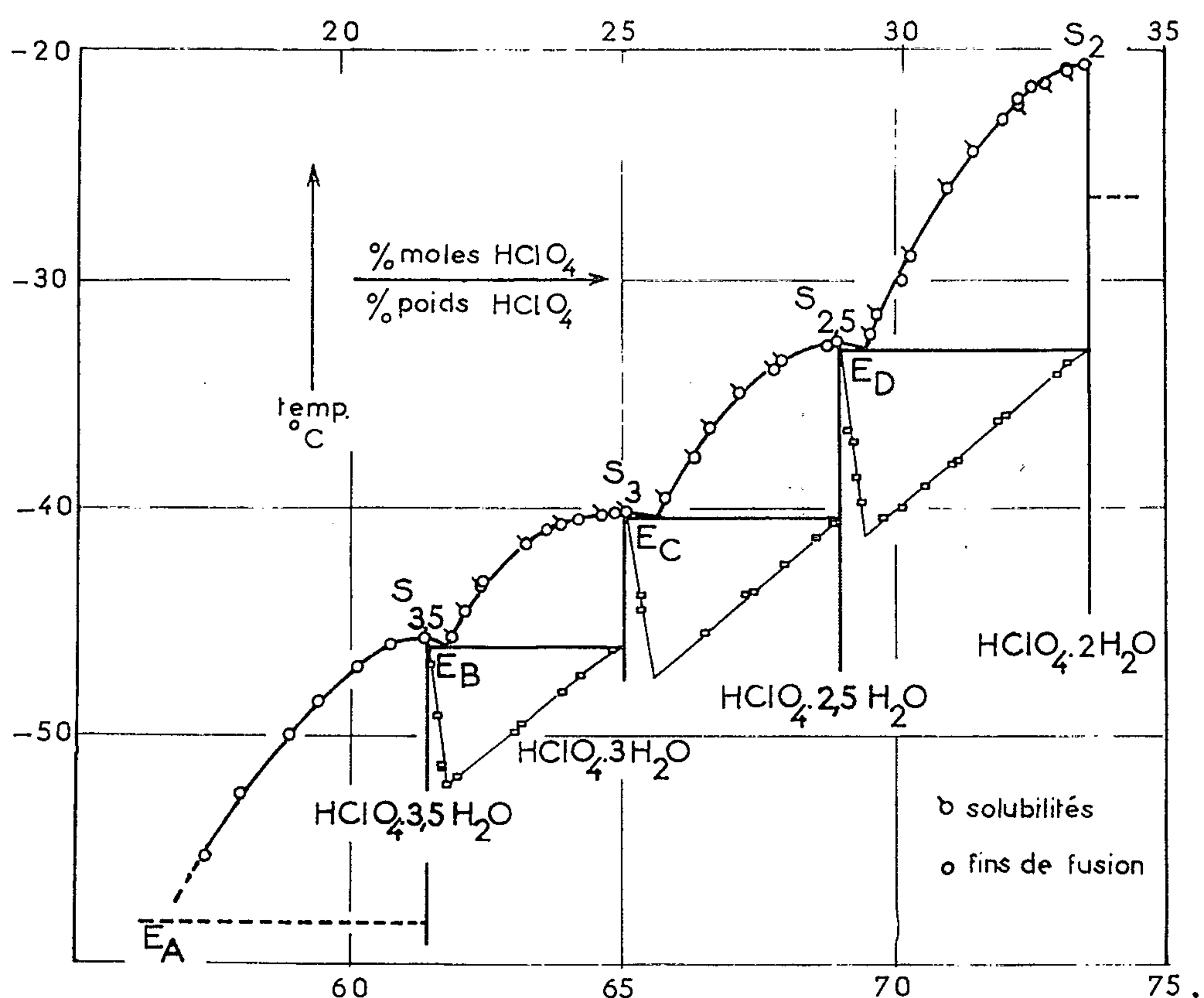
On reviendra dans un autre travail sur l'eutectique E_A (*figure*) mais on doit noter dès maintenant que la branche de liquidus $E_A S_{2.5}$ a été facilement obtenue par détermination des fins de fusion.

L'hydrate à 3,5 mol d'eau est à fusion congruente. Il fond à $-45{,}6 \pm 0{,}1$°C (à comparer à $-41{,}4$°C indiqué par Van Wyk.)

La congruence de sa fusion est justifiée par les mesures de solubilités et la construction du diagramme de Tammann relatif à l'eutectique E_B (*figure*).

La branche de liquidus $S_{3,5}E_B$ est très courte et il y correspond une variation maximale de température de 0,3°C. Par contre la branche E_BS_3 est facile à tracer même au voisinage extrême de E_B. Les mesures de solubilités ont pu être réalisées pratiquement jusqu'à S_3.

Des « recuits » de 5 h à — 78°C ont permis de tracer un bon graphique de Tammann.



Coordonnées de E_B : % poids $HClO_4$ $61,8 \pm 0,05$; % moles 26,9; $t_{E_B} = -45,9 \pm 0,1$°C (à comparer avec $t_{E_B} = -44,3$ donnée par Van Wyk).

L'hydrate à 3 *mol d'eau* trouvé sous une seule variété est aussi à fusion congruente. Il fond à — 40, 2 ± 0, 1°C. Cette température est comprise entre les températures — 37 et — 43,2°C attribuées par Van Wyk aux formes α et β de cet hydrate. La congruence de la fusion a été établie comme précédemment. La branche de liquidus S_3E_C est un peu plus longue que $S_{3,5}E_B$. On voit sur la figure que $E_CS_{2,5}$ provient principalement de mesures de solubilités.

Coordonnées de E_C : % poids $65,3 \pm 0,05$; % moles 25,2; $t_{E_C} = -40,4 \pm 0,1$°C. La comparaison avec les résultats de Van Wyk est, ici, sans objet.

L'hydrate à 2,5 *mol d'eau* est encore à fusion congruente contrairement à ce que croyait Van Wyk. Il fond à — 32,1 ± 0,1°C.

Sa congruence a été démontrée par les mêmes procédés que les autres. Le diagramme de Tammann a été obtenu en faisant des « recuits » de 4 h à — 38°C.

Coordonnées de E_{II} : % poids 69,5 ± 0,05; % moles 29,0; $t_{E_{II}} = -33{,}1 \pm 0{,}1$°C.

On a enfin retrouvé l'*hydrate à 2 mol d'eau* découvert par Van Wyk. il est, lui aussi, à fusion congruente, il fond à — 20,65 ± 0,1°C au lieu de — 17,8°C donné par cet auteur.

En résumé, plusieurs conclusions de Van Wyk ont été retrouvées, mais il n'y aurait qu'une variété d'hydrate à 3 mol d'eau et les quatre hydrates trouvés sont à fusion congruente. Il faut noter, en terminant, que, si les interprétations de Brickwedde ne sont nullement retrouvées, il n'en reste pas moins que les températures des expériences de cet auteur sont en très bon accord avec nos mesures, contrairement à celles de Van Wyk.

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) VAN WYK, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 48, 1906, p. 1.

(2) BRICKWEDDE, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 42, 1948, p. 309.

(3) G. MASCHERPA, Mme J. POTIER et A. POTIER, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 123.

(4) G. MASCHERPA, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1800.

(*Laboratoire de Génie chimique, Faculté des Sciences, Alger.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des phases solides formées lors de la décomposition catalytique de l'oxyde de carbone en présence de fer.* Note (*) de MM. **Jacques Hui**, **Jean-Fabien Méroc** et **André Boullé**, transmise par M. Georges Chaudron.

Les phases solides (métal, carbures, carbone) qui proviennent de la réaction $2\,CO \rightleftharpoons CO_2 + C$ ont été étudiées à l'aide des diagrammes X et des mesures de surface spécifique. Leur séparation a été effectuée, soit par attaque acide, soit par chauffage dans un courant d'hydrogène. On constate une très grande dispersion du métal dans le carbone.

Après avoir antérieurement [1] précisé les processus qui interviennent dans la décomposition catalytique de l'oxyde de carbone en présence de fer, nous avons examiné les phases solides résultant de cette décomposition.

A. Le catalyseur initial. — Le fer provient de la réduction d'oxyde ferrique à diverses températures et sous des pressions d'hydrogène qui sont, soit voisines de la pression normale (fer p. n.), soit plus basses (fer b. p.).

Les diagrammes X et de diffraction électronique sont identiques pour deux échantillons de fer (p. n.) et (b. p.) lorsqu'ils sont préparés à la même température. Les surfaces spécifiques σ ont été déterminées par la méthode B. E. T.; un dispositif expérimental permet d'effectuer les mesures en évitant tout contact de la poudre métallique avec l'air. L'influence, déjà signalée [1], d'un certain nombre de facteurs sur la réactivité du fer se manifeste également sur les valeurs de σ. C'est ainsi que pour des fers (p. n.) réduits à 300° l'influence de la nature de l'anion du sel ferrique initial se traduit par les valeurs suivantes de σ : 8,4, 6,7 et 4,6 m^2/g relatives à des échantillons de fer préparés respectivement à partir de sulfate, de chlorure et de nitrate ferrique. Pour un même anion, suivant que l'hydroxyde ferrique intermédiaire est précipité à l'ébullition (cas précédent) ou à froid, la surface du métal varie légèrement.

Nous avons également montré que le comportement du fer dépendait de sa température de préparation; la surface spécifique du métal varie de 8,8 à 0,5 m^2/g lorsqu'il résulte de la réduction de l'oxyde ferrique à des températures échelonnées de 300 à 600°. Enfin, pour des fers (p. n.) et (b. p.) obtenus à la même température, les surfaces spécifiques sont sensiblement égales.

B. Les produits de réaction. — Les conditions expérimentales de notre étude ont été décrites; de nouveaux essais ont été effectués à températures constantes : 335, 410 et 485° et poursuivis des temps variables de manière à obtenir, à partir de divers échantillons de fer, des produits contenant de 35 à 75, parfois 95 % de carbone; ces produits se présentent sous forme d'une masse pulvérulente très peu dense dont tous les grains sont attirables à l'aimant; la grande dispersion du métal dans le carbone est mise en évidence par l'aspect de l'éponge de fer qu'on obtient après élimination du carbone d'un produit titrant seulement 5 % de fer;

le carbone est oxydé au cours d'un chauffage de 3 h à 1000° dans un courant de CO_2. Une dispersion analogue a été observée par l'un de nous et David (²) lors de la décomposition de l'oxyde de carbone en présence de cobalt, le métal résultant de la pyrolyse de l'oxalate C_2O_4Co sous vide à 300°.

Élimination du carbone. — Elle peut être réalisée également à l'état de méthane par chauffage dans l'hydrogène; le dégagement de CH_4 s'effectue en deux étapes, ainsi que nous l'avons constaté sur un produit obtenu à 410°. Un premier dégagement de CH_4 a lieu à partir de 310°; une quantité C_r de carbone telle que : $\tau = C_r/Fe + C \simeq 9\,\%$ disparaît rapidement (τ a les valeurs 9,6 et 6,7 % respectivement pour Fe_2C et Fe_3C); le carbone restant est éliminé ensuite à partir de 450°, sa disparition est totale à 515°; le fer résiduel recueilli à cette température relativement élevée est néanmoins très pyrophorique.

La réduction par l'hydrogène porterait donc d'abord sur le carbone combiné à l'état de carbures.

Diagrammes X. — Leur examen confirme cette hypothèse; deux séries d'expériences ont été effectuées : à 335 et 410°.

Nous avons montré que la décomposition de l'oxyde de carbone à 335° [en présence d'un fer (p. n.) réduit à 300°] débute par une carburation rapide du fer dont le titre τ en carbone atteint 8 % (pour Fe_2C, $\tau = 9{,}6\,\%$); la décomposition se poursuit ensuite lentement à vitesse constante durant plusieurs jours.

Le produit recueilli a un titre $\tau = 37\,\%$, mais son diagramme X est celui de $Fe_2C\chi$; par chauffage dans l'hydrogène à 320° le carbure est réduit et sur le diagramme X, seules sont visibles les raies de $Fe\alpha$, l'intensité de la raie 200 étant très affaiblie. Le carbone semble donc amorphe et le diagramme X du produit lavé à l'eau régale chaude pour éliminer le métal et le carbure ne présente aucune raie; par contre, sur le diagramme de diffraction électronique, les raies principales du graphite sont visibles mais floues.

Si la décomposition de CO est réalisée à 410° les produits obtenus contiennent Fe_2C et Fe_3C mais, après traitement par l'hydrogène à 320°, seules sont visibles sur les diagrammes X les raies de $Fe\alpha$ (la raie 200 est toujours faible) et la raie 002 floue du graphite.

Quant aux produits obtenus à 485°, ils renferment Fe_3C et Fe_3O_4; la présence de l'oxyde magnétique, malgré l'atmosphère réductrice, peut s'expliquer par une diffusion lente du gaz carbonique dans la masse du carbone: la décomposition de CO étant rapide à cette température, une atmosphère riche en CO_2 est susceptible d'exister au voisinage des grains de fer qui sont alors oxydés.

En prolongeant les expériences à 410 et à 485°, le titre τ des produits augmente et sur les diagrammes X on observe une disparition progressive

des raies des carbures tandis que la raie 002 floue du graphite devient plus intense; la cristallisation du carbone n'est pas améliorée par chauffage jusqu'à 1000°.

TABLEAU I										
θ 335°	τ %	0	7.6	9.9	12.5	24.4	25.7	34.7	36.6
	σ m²/g	9.5	9.4	9.6	11.2	21	23	34.2	36
θ 410°	τ %	0	24.7	34.5	48	60.5	64.5	69	75.5
	σ m²/g	10	14.5	26.8	44.2	61	72	73.5	85.5

TABLEAU II								
θ	Fe	m²/g produit brut	m²/g carbone lavé		θ	Fe	m²/g produit brut	m²/g carbone lavé
410°	p. n.	73	154		485°	p. n.	80	109
	b. p.	100	204			b. p.	100	142

Surfaces spécifiques. — Elles ont été déterminées sur les produits préparés à 335° à partir d'un fer (p. n.) réduit à 300° pour lequel $\sigma = 9,5$ m²/g; les divers échantillons ont des titres τ en carbone échelonnés jusqu'à 37 %. Leur surface spécifique n'est pas sensiblement modifiée au début de la décomposition de CO, mais lorsque τ dépasse 11 %, la surface σ croît proportionnellement à ce titre. Une constatation analogue a été faite sur les produits obtenus à 410°, la valeur particulière de τ est 22 % (tableau I).

Enfin des essais ont été effectués à 410 et à 485° avec des fers (p. n.) et (b. p.) réduits à 300°. Les valeurs des surfaces spécifiques des produits bruts (titre en carbone $\tau \# 75$ %) et des carbones résiduels après lavage à l'eau régale chaude (teneur en fer inférieure à 0,5 %) sont données dans le tableau II. Elles sont nettement plus élevées pour les produits obtenus à partir du fer (b. p.); cette observation est à rapprocher de l'activité catalytique plus intense du métal, signalée antérieurement.

Les observations précédentes permettent d'envisager au cours de la décomposition de l'oxyde de carbone et après la première étape correspondant à la formation de Fe_2C et de Fe_3C, une insertion d'atomes de carbone dans le réseau du carbure par suite, soit de la porosité du produit, soit de sa structure; cette dernière éventualité serait en accord avec les résultats de Michel ([3]), à savoir que dans ces carbures, la distance entre certains atomes de fer, qui n'échangent entre eux aucune liaison, est supérieure au diamètre atomique du fer. L'insertion se poursuivrait jusqu'à atteindre un taux critique, au-delà duquel il y aurait destruction du réseau; alors deviendraient possibles les phénomènes observés : augmentation de la surface spécifique, diffusion du carbone dans le fer avec gonflement progressif de la masse totale.

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) J. Hui et A. Boullé, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1806 et 249, 1959, p. 283.

(2) R. David, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1960, p. 731.

(3) A. Michel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1961, p. 143.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action des acides sur le composé d'insertion graphite-anhydride chromique.* Note (*) de M[mes] **Nicole Platzer** et **Brigitte Prouvost**, transmise par M. Louis Hackspill.

L'action des acides minéraux concentrés sur le composé d'insertion graphite-anhydride chromique est double : formation d'un sel acide de graphite, élimination de CrO_3.

Le graphite forme avec l'anhydride chromique un composé d'insertion ($G\text{-}CrO_3$) obtenu très simplement par action sur le graphite d'une solution de CrO_3 dans l'acide acétique à ébullition (1). Le composé contient environ 40 % de CrO_3 en poids. Contrairement à CrO_3 fortement hygroscopique, il est stable à l'air. En présence d'eau une fraction de CrO_3 inséré (8 %) est éliminée. CrO_3 une fois inséré semble donc fortement protégé. Rappelons qu'il en est souvent ainsi pour les composés de cette nature. Par ailleurs il est connu que les acides forts réagissent sur le graphite en présence d'un oxydant énergique, qui peut précisément être CrO_3, pour former les sels acides de graphite du type (C_{24}^{+}, $H^{-}SO_4$) $2\,H_2SO_4$ (2). La quantité minimale de CrO_3 nécessaire pour former le sulfate acide à partir de 1 g de graphite est 0,115 g. Or le composé $G\text{-}CrO_3$ en contient environ 0,65 g par gramme de graphite, c'est-à-dire une quantité très largement suffisante si elle peut réagir. Nous avons étudié l'action des principaux acides forts minéraux en excluant $HClO_4$ qui ne dissout pas CrO_3 et les hydracides instables en présence d'un oxydant, puis celle de quelques acides organiques.

Acides minéraux. — L'acide sulfurique concentré réagit à froid par simple agitation. Le sulfate acide de graphite, bleu, se forme tandis que CrO_3 est éliminé à plus de 92 %. Le sulfate acide formé, lavé à l'acide sulfurique, est réduit par le sulfate ferreux, ce qui permet de mesurer le rapport $C/H^{-}SO_4$. On trouve une valeur de l'ordre de 26 au lieu de 24, valeur théorique pour le composé correspondant à l'insertion d'ions et de molécules acides dans chaque intervalle entre les plans du graphite (composé de stade 1). Il est peu probable que la faible quantité de CrO_3 restée dans le graphite soit accessible au réducteur et fausse notablement le résultat. L'oxyde Cr_2O_3 provenant de la réduction de CrO_3 et l'excès de CrO_3 passent en solution dans l'acide sulfurique. La quantité de Cr_2O_3 est généralement supérieure à celle produite au cours de la seule formation du sulfate acide : ceci peut être dû à l'oxydation d'un peu de carbone (moins de 1 % du carbone mis en jeu).

L'acide sulfurique relativement dilué (23 N) réagit encore mais CrO_3 est éliminé moins complètement (70 %).

L'acide sélénique fond à 57°,8 en donnant un liquide très visqueux. Il ne réagit pas sur $G\text{-}CrO_3$ avant 80° environ. Au-delà de cette tempé-

rature, CrO_3 est éliminé à 90 % et le séléniate acide de graphite se forme. Le rapport C/H^-SeO_4 est encore de l'ordre de 26 (composé du premier stade). La température de réaction étant élevée il est difficile d'éviter une certaine oxydation du graphite : on n'observe pas la couleur bleue nette des sels acides du premier stade.

L'acide nitrique fumant doit être utilisé à froid car à chaud il oxyderait le graphite en formant des oxydes graphitiques. Dans ces conditions on élimine seulement une partie de l'anhydride chromique (26 à 30 %). Il n'est pas alors possible d'envisager de mesurer le rapport C/NO_3^- par réduction par le sulfate ferreux.

L'acide phosphorique ne réagit pas du tout à froid. A 100° la réaction se produit mais elle est lente : il faut maintenir cette température 2 h pour éliminer 85 à 90 % de CrO_3. On ne peut cependant envisager d'utiliser une température plus élevée car l'oxydation du graphite décelable dès 100° deviendrait vite très importante. Les valeurs obtenues pour le rapport $C/H_2^-PO_4$ sont assez dispersées autour d'une valeur de l'ordre de 50. Le rapport $C/H_2^-PO_4$ correspondant théoriquement à l'insertion d'ions et de molécules acides dans un intervalle sur deux entre les plans du graphite étant de 48, on peut conclure qu'il se forme un composé du deuxième stade.

L'acide pyrophosphorique agit de manière très semblable à l'acide phosphorique : pas de réaction à froid, élimination lente de CrO_3 à 100°. Selon Rüdorff et Hofmann [2] les ions insérés dans le pyrophosphate acide de graphite sont $H_2^{--}P_2O_7$. Le rapport $C/H_2^{--}P_2O_7$ que nous avons déterminé est de l'ordre de 49 ce qui correspond donc à un composé du deuxième stade.

Acides organiques. — L'acide acétique ne réagit pas sur G-CrO_3. L'acide complexe $BF_3(CH_3CO_2H)_2$ bien que nettement plus fort que l'acide acétique ne réagit pas non plus. Enfin CrO_3 n'est pas soluble dans CF_3COOH.

Tous les acides étudiés sont de bons solvants de CrO_3 même à froid; pourtant suivant l'acide utilisé et les conditions expérimentales réalisées il est plus ou moins facile, voire impossible, d'obtenir l'élimination de CrO_3 inséré. Cette élimination ne peut donc être due à un simple phénomène de dissolution. En outre, elle s'accompagne chaque fois qu'elle se produit de la formation d'un sel acide de graphite. L'anhydride chromique inséré est donc bien protégé vis-à-vis des solvants et c'est l'ensemble G-CrO_3 qui réagit avec l'acide : la formation de liaisons du type G^+-H^-SO_4 entraîne la rupture des liaisons existant entre le graphite et CrO_3 et rend possible l'extraction de celui-ci par l'acide jouant alors le rôle de solvant.

Il est intéressant de comparer cette réaction à la formation classique des sels acides de graphite par action sur celui-ci d'une solution d'anhydride chromique dans l'acide. La facilité de la réaction dépend de la force de

l'acide; Rudorff et Hofmann ([2]) donnent le classement suivant par ordre de difficulté croissante.

Acide.	Conditions expérimentales.	Stade obtenu.
H_2SO_4	à froid rapidement	1
H_2SeO_4	à température de fusion	1
HNO_3	à froid	2
H_3PO_4	à 100°	2
$H_4P_2O_7$	à 70°, 5 jours	2

Rüdorff et Siecke ([3]) indiquent que CH_3CO_2H ne réagit pas tandis que $BF_3(CH_3CO_2H)_2$ plus acide forme difficilement un composé du troisième stade. Si l'on excepte une réaction un peu plus difficile que prévu pour H_2SeO_4 et l'absence totale de réaction avec les acides organiques, ce classement correspond à celui que nous pouvons établir pour la réactivité des acides vis-à-vis de G-CrO_3. Les deux réactions conduisent à la formation des mêmes sels acides de graphite.

(*) Séance du 25 avril 1962.
([1]) N. PLATZER, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 177.
([2]) W. RÜDORFF et U. HOFMANN, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 238, 1938, p. 1.
([3]) W. RÜDORFF et W. F. SIECKE, *Ber.*, 91, 1958, p. 1348.

(*Laboratoire de Chimie minérale A, Faculté des Sciences, Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition des trihalogénoacroléines en dihalogénovinylamides sous l'action des amines secondaires.* Note de (*) MM. **Claude Raulet** et **Émile Levas**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action de la diéthylamine et de la pipéridine sur les halogénoacroléines $CX_2=CX—CHO$ conduit avec de bons rendements aux amides $CHX=CX—CONR_2$. On étudie cette réaction dans le cas des quatre aldéhydes $CCl_2=CCl—CHO$, $CBr_2=CCl—CHO$, $CCl_2=CBr—CHO$ et $CBr_2=CBr—CHO$, ainsi que l'échange d'halogènes qui peut accompagner l'hydrolyse par les hydracides des amides obtenues. Mécanisme de ces réactions.

L'action des amines sur les polyhalogénoacroléines a été peu étudiée. Rœdig et Becker [1] ont obtenu par action de l'aniline sur la trichloracroléine en solution acétique, la dianilinoacroléine $(C_6H_5—NH)_2C=CCl—CHO$, tandis que d'après Kundiger et Morris [2], l'action d'un *grand excès* de pipéridine sur $CCl_2=C(CH_3)—CHO$ conduit au composé



$$C_5H_{10}N—CO—C(CH_3)=CH—NC_5H_{10}.$$

Nous avons trouvé que l'action à température ordinaire d'une amine secondaire (pipéridine et diéthylamine) sur la trichloroacroléine et la tribromoacroléine en solution éthérée *à raison de deux moles d'amine par mole d'aldéhyde*, permet de préparer avec de bons rendements (60 à 82 %) des α, β-dihalogénovinylamides selon la réaction



$$CX_2=CX—CHO + 2\,NHR_2 \rightarrow CHX=CX—CO—NR_2 + (R_2NH_2)X.$$

Les acroléines chlorobromées $CCl_2=CBr—CHO$ et $CBr_2=CCl—CHO$ conduisent de même respectivement aux amides isomères



$$CHCl=CBr—CONR_2 \quad \text{et} \quad CHBr=CCl—CONR_2.$$

Les trihalogénoacroléines ont été préparées à partir du butoxyéthylène [3] et les amides caractérisées par hydrolyse sulfurique en acides α, β-dihalogénoacryliques; la constitution des acides $CHCl=CBr—COOH$ et $CHBr=CCl—COOH$ (non encore décrits) a été établie en les transformant respectivement en $CBrCl=CBr—COOH$ et $CBr_2=CCl—COOH$ connus [3] par une addition du brome suivie d'une déshydrohalogénation par la soude.

Mécanisme de la réaction. — L'action des amines sur les acroléines chlorobromées montre que c'est l'halogène en β du carbonyle qui est éliminé sous forme de sel d'amine.

Un certain nombre de mécanismes possibles peuvent être rejetés *a priori :* par exemple, le passage hypothétique par une cyclopropénone, car il

mènerait aux mêmes amides dans le cas des aldéhydes (A) et (B) :

$$\underset{(A)}{CCl_2{=}CBr{-}CHO} \rightarrow \underset{\diagdown CO \diagup}{CCl{=}CBr} \leftarrow \underset{(B)}{CBr_2{=}CCl{-}CHO}.$$

De même, le mécanisme proposé par Kundiger et Morris pour interpréter l'action d'un excès de pipéridine sur $CCl_2{=}C(CH_3){-}CHO$ (passage par un aminoépoxyde) ne cadre pas avec nos résultats.

Nous pensons que la transposition observée peut s'expliquer par la formation d'un gem-amino-alcool, suivie d'une prototropie en milieu basique facilitée par la labilisation de l'hydrogène sous la triple influence de l'insaturation et des groupements hydroxy et amino :

$$CX_2{=}CX'{-}CHO \xrightarrow{R_2NH} CX_2{=}CX'{-}CH\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown NR_2\end{smallmatrix} \longrightarrow CHX_2{-}CX'{=}C\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown NR_2\end{smallmatrix}$$

$$\longrightarrow CHX_2{-}CHX'{-}CONR_2 \xrightarrow{R_2NH} CHX{=}CX'{-}CONR_2 + (R_2NH_2)X.$$

Échange d'halogènes au cours de l'hydrolyse par les hydracides des amides α, β-dihalogénovinylées. — L'hydrolyse par une solution concentrée d'hydracide de ces amides donne de meilleurs rendements que l'hydrolyse sulfurique (60 à 94 % au lieu de 40 à 50 %), mais elle s'accompagne d'intéressantes réactions d'échange lorsque l'halogène de l'hydracide est différent de l'halogène en β de la fonction amide. Le tableau suivant résume nos essais :

$$CCl_2 = CCl{-}CHO \longrightarrow CHCl{=}CCl{-}CONR_2 \xrightarrow{HCl \text{ ou } SO_4H_2} CHCl = CCl - COOH$$
$$(CHCl{=}CCl{-}CONR_2 \xrightarrow{HBr} CHBr = CCl - COOH)$$

$$CBr_2 = CCl{-}CHO \longrightarrow CHBr{=}CCl{-}CONR_2 \xrightarrow{HBr \text{ ou } SO_4H_2} CHBr = CCl - COOH$$
$$(CHBr{=}CCl{-}CONR_2 \xrightarrow{HCl} CHCl = CCl - COOH)$$

$$CCl_2 = CBr{-}CHO \longrightarrow CHCl{=}CBr{-}CONR_2 \xrightarrow{HCl \text{ ou } SO_4H_2} CHCl = CBr - COOH$$
$$(CHCl{=}CBr{-}CONR_2 \xrightarrow{HBr} CHBr = CBr - COOH)$$

$$CBr_2 = CBr{-}CHO \longrightarrow CHBr{=}CBr{-}CONR_2 \xrightarrow{HBr \text{ ou } SO_4H_2} CHBr = CBr - COOH$$
$$(CHBr{=}CBr{-}CONR_2 \xrightarrow{HCl} CHCl = CBr - COOH)$$

Grâce à ces réactions d'échange, on peut envisager la préparation de composés renfermant un groupement $CHCl{=}CBr{-}$ ou $CHBr{=}CCl{-}$ (dont aucun n'a encore été décrit à notre connaissance), à partir, non seulement des acroléines chlorobromées, mais également de la trichloro et de la tribromoacroléine.

Comme dans le cas des halogénoacroléines elles-mêmes [3], ces échanges peuvent être interprétés par une aniotropie :

$$CHX{=}CX{-}CONR_2 \xrightarrow{HX'} CHX{=}CX{-}CX'\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown NR_2\end{smallmatrix} \longrightarrow CHXX'{-}CX{=}C\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown NR_2\end{smallmatrix}$$

$$CHXX'{-}CHX{-}CONR_2 \xrightarrow{-HX} CHX'{=}CX{-}CONR_2 \xrightarrow{\text{Hydrolyse}} CHX'{=}CX{-}COOH$$

Ce mécanisme, apparemment identique à celui utilisé ci-dessus pour expliquer la formation des amides, en diffère cependant par la nature du substituant qui migre. Cette différence de comportement de systèmes tricentriques analogues peut provenir de la nature différente des milieux réactionnels : basique dans le cas de la prototropie, acide dans le cas de l'aniotropie.

Caractéristiques des produits obtenus. — Le détail de ces recherches et les analyses seront publiés dans la thèse d'ingénieur-docteur de l'un de nous.

1° *Amides :*

		$CHX=CX'-CON(C_2H_5)_2$ $[C_7H_{11}ONXX']$.			$CHX=CX'-CONC_5H_{10}$ $[C_8H_{11}ONXX']$.		
X.	X'.	$\acute{E}_{0,6}$.	n_D.	d_4.	$\acute{E}_{0,6}$.	n_D.	d_4.
Cl	Cl	77-79°	$1,4972_{19}$	$1,200_{19}$	103-104°,5	$1,5302_{19}$	$1,273_{19}$
Cl	Br	92-94	$1,5210_{18}$	$1,461_{18}$	118-120	$1,5490_{21}$	$1,508_{21}$
Br	Cl	87-89	$1,5170_{19}$	$1,421_{19}$	115-117	$1,5520_{20}$	$1,516_{20}$
Br	Br	95-97	$1,5422_{20}$	$1,684_{20}$	128-130	$1,5725_{21}$	$1,756_{21}$

2° *Acides chlorobromoacryliques.* — $CHBr=CCl-COOH$ ($C_3H_2O_2ClBr$) F 80-81°; amide F 130-131°; anilide F 110-111°; sel de S-benzylisothiouronium F 181-182°; $CHBr_2-CBrCl-COOH$ F 112-113°. $CHCl=CBr-COOH$ ($C_3H_2O_2ClBr$) F 82-83°; amide F 111-113°; anilide F 86-87°; sel de S-benzylisothiouronium F 174-175°; $CHClBr-CBr_2-COOH$ F 123-125°.

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) ROEDIG et BECKER, *Ann. Chem.*, 597, 1955, p. 214.

(2) KUNDIGER et MORRIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5988.

(3) M. et E. LEVAS, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2630; 247, 1958, p. 651 et 2148; *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1800.

(Faculté des Sciences de Rennes.)

GÉOLOGIE. — *Étude du synclinal cambro-silurien recouvert par le Jurassique au Nord de Caen (Calvados).* Note (*) de MM. **Louis Dangeard**, **Francis Doré** et **Michel Rioult**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Des recherches géophysiques et l'exécution de forages carottés ont abouti à la mise en évidence d'un synclinal cambro-silurien entre Caen et la mer et à la découverte d'une couche de minerai de fer située, comme dans les synclinaux du Sud, à la base des Schistes à Calymènes.

D'après les résultats d'anciennes recherches minières, on a depuis longtemps supposé l'existence, sous la couverture jurassique, d'un synclinal cambro-silurien s'étendant, perpendiculairement à la vallée de l'Orne, entre Caen et la mer. Les forages étudiés à cette époque par R. Segaud et L. Cayeux avaient en effet rencontré le Cambrien, au Nord de Caen, près de Colombelles et près d'Amfréville. Par la suite, des mesures gravimétriques ont mis en évidence un axe léger qui pouvait correspondre à l'existence de ce synclinal. Enfin, à l'occasion d'un forage hydrogéologique dans la vallée de l'Orne qui lui avait fourni des échantillons de roches paléozoïques altérées, P. Bassompierre attira de nouveau l'attention sur l'intérêt que présentait cette région ([1]).

Depuis 1956, les recherches, comportant des prospections gravimétriques, électriques et de forages carottés, entreprises par la Société des Mines de Soumont, ont permis de reconnaître la plupart des assises cambro-siluriennes — dont la couche de minerai de fer — connues dans les synclinaux situés au Sud de Caen et de cartographier une structure synclinale entre les vallées de l'Orne et de la Dives.

Sous la couverture jurassique (Pliensbachien à Bathonien supérieur ou Callovien suivant les sondages), épaisse de 100 à 160 m, les couches paléozoïques constituant la pénéplaine posthercynienne sont toujours profondément altérées sur une vingtaine de mètres. Dans les gouttières de cette surface existe parfois un peu de Trias ([2]).

Entre Hérouvillette et Bures, les diverses formations cambro-ordoviciennes, reconnues au flanc sud du *Synclinal de Ranville* ([3]), sont, de bas en haut, les suivantes : Grès feldspathiques, minerai de fer, Schistes à Calymènes, Grès ferrugineux, Petit May.

L'axe du synclinal est occupé par le Gothlandien supérieur, constitué principalement de schistes ampéliteux à nodules s'étalant largement près de Bréville. Le flanc nord est actuellement mal connu; la présence de Schistes à *Marrolithus bureaui* (Oehlert) près de Ranville, au Sud du Cambrien d'Amfréville, confirme cependant son existence. Dans son ensemble, la succession stratigraphique est comparable à celle des synclinaux paléozoïques affleurant au Sud de Caen : comme dans le Synclinal de May-sur-Orne, le minerai de fer repose directement sur un mur de Grès

feldspathique; le Grès armoricain n'existe pas sous son faciès habituel de quartzite à tigillites, mais on le connaît en galets dans les couches détritiques du Trias à Ranville; les Schistes à Calymènes, contenant *Didymograptus murchisoni* (Beck) et *D. bifidus* (Hall), épais de 90 m, sont surmontés par les Grès ferrugineux comportant, comme à May, un niveau minéralisé; cependant, alors que dans les synclinaux de May-sur-Orne et d'Urville cette formation est constituée par une alternance de schistes à petites pistes et de grès argileux intensément bioturbés, elle est ici représentée, entre Escoville et Bavent, par une masse homogène de grès et de quartzites contenant peu d'intercalations argileuses; enfin les Grès de May sont identiques à ceux des autres synclinaux et le Gothlandien supérieur à *Scyphocrinus cf. elegans* (Zenker) est présent comme dans l'axe du Synclinal d'Urville ([4]).

Le *minerai oolithique* présente la composition habituelle de celui des synclinaux du Sud de Caen. Les enveloppes des oolithes sont composées de sidérose hématisée à la base de la couche, d'oligiste dans un horizon médian et de chamosite dans la moitié supérieure; elles entourent des nuclei généralement quarzteux. Les oolithes sont cimentées par de la sidérose soit en menus rhomboèdres, soit, plus rarement, en grande plage.

Les données tectoniques que nous possédons mettent en évidence un rétrécissement du synclinal et un fort redressement des assises du flanc nord, dans la région de Ranville, ainsi que l'existence d'un coin de Briovérien supérieur, au Sud de cette localité. Dans le Gothlandien de Bréville, les pendages sont plus faibles (25 à 40°), mais la tranquillité des couches n'est qu'apparente car l'un des sondages a recoupé, sur 25 m, une écaille de grès feldspathique cambrien, encadrée de schistes broyés et reposant sur une mylonite contenant les témoins d'un filon de dacite étiré.

Entre Escoville et Hérouvillette, une faille supprime complètement les Schistes à Calymènes du flanc sud. Vers l'Est, au contraire, les accidents se raréfient; le pendage des niveaux cambro-ordoviciens reste faible et constant dans la région du bois de Bavent.

La carte géologique profonde du Synclinal de Ranville se complète peu à peu, et l'étude détaillée de ses assises apporte de nouvelles données à la reconnaissance du Paléozoïque de Basse-Normandie.

Rappelons que les forages anciens de Dives et du Havre ont aussi rencontré des couches ordoviciennes, appartenant à un ou deux synclinaux également masqués par la couverture des terrains secondaires.

(*) Séance du 9 avril 1962.

([1]) P. Bassompierre, *Rapport B. R. G. M.*, 4 janvier 1945.

([2]) L. Dangeard et M. Rioult, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (7), 1, 1959, p. 270-275, *pl.* X.

([3]) Nous désignons ainsi ce synclinal nouvellement reconnu.

([4]) L. Dangeard et F. Doré, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1323.

(*Institut de Géologie de la Faculté des Sciences de Caen.*)

GÉOLOGIE. — *Preuve de l'existence de granites précambriens et probabilité de la présence de rhyolites du Précambrien III dans le Maroc central.* Note (*) de M. **Philippe Morin**, transmise par M. Pierre Pruvost.

La présence de roches éruptives en galets dans le calcaire à Archæocyathidés de Goaïda montre l'existence de granites précambriens dans la partie sud-est du Maroc central; l'analogie pétrographique du granite de Berreda avec certains de ces galets rend probable qu'il en est l'origine. En outre, de puissantes coulées de rhyolites reposant au jbel Hadid sur des séricitoschistes et sous-jacentes à des calcaires marmorisés et à une série volcano-sédimentaire cambrienne, sont rapportées au Précambrien III du fait de leur analogie avec les rhyolites de cet âge du Haut Atlas et de l'Anti-Atlas.

La découverte d'Archæocyathidés dans le calcaire marmorisé de Goaïda, dans la partie sud-est du Maroc central, a permis de l'attribuer au Cambrien et vraisemblablement au Géorgien [(1), (2)]. Comme ce calcaire renferme de nombreux galets de roches éruptives diverses : granites, dolérites, etc. (3), on a ainsi la preuve de la présence de roches plus anciennes que le Géorgien dans cette région, roches qui ont été recherchées en place.

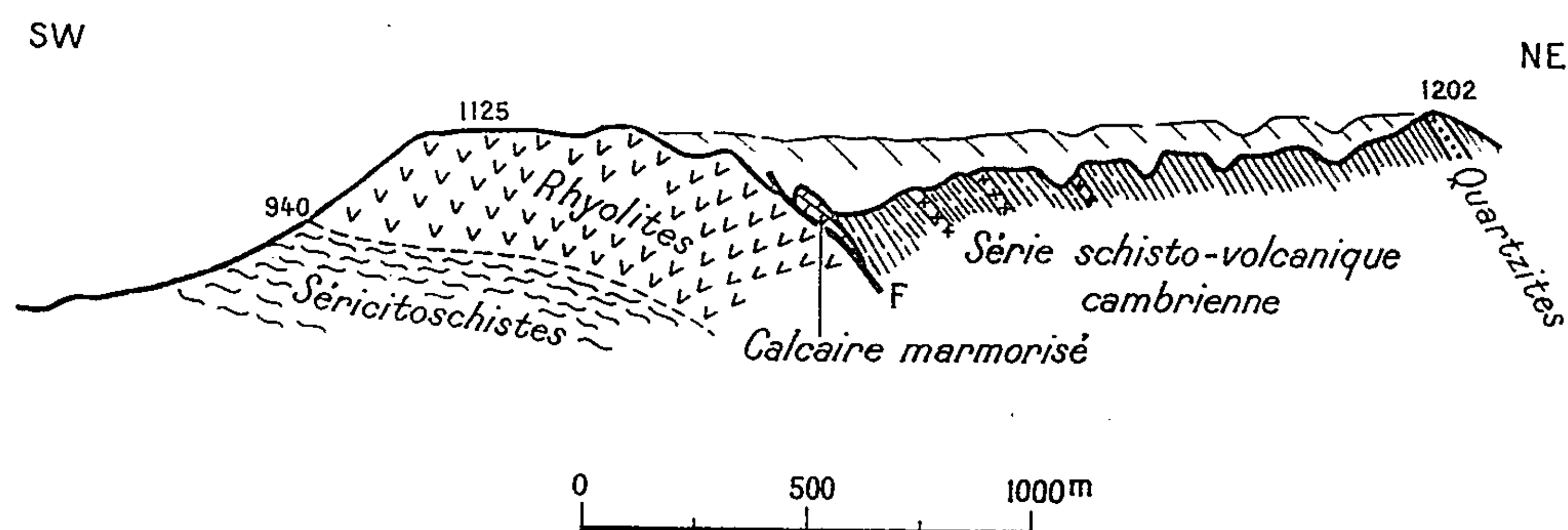
Deux petits affleurements granitiques sont connus depuis quelques années dans les environs : l'un, le *granite de Goaïda*, découvert en compagnie de M. E. Amade en 1957, affleure à quelques centaines de mètres à l'Ouest du calcaire à Archæocyathidés, mais il ne semble pas, du moins dans l'état actuel des recherches, qu'il soit à l'origine des galets de granite pour des raisons de position et de nature pétrographique (4); l'autre, ou *granite de Berreda*, découvert en 1960, affleure à 5 km au Sud-Sud-Ouest de Goaïda, dans la partie la plus basse des formations volcano-sédimentaires inférieures aux calcaires à Archæocyathidés; à cet argument de position en faveur de son antériorité par rapport au calcaire du Géorgien probable s'ajoute un argument pétrographique : c'est l'analogie de ce granite avec les granites en galets recueillis à la base de ce calcaire.

Le granite de Berreda (coordonnées Lambert : $x = 441,2$; $y = 267,6$) est riche en quartz, avec microcline (microperthite), oligoclase très séricitisée et biotite chloritisée peu abondante; un peu tectonisé, il a subi une rétromorphose de la zone épi (5).

Un galet de granite, recueilli à la base du calcaire de Goaïda, montre du quartz abondant et deux sortes de plagioclases : l'un à macle de l'albite, séricitisé, présente une bordure de recristallisation sans séricitisation; l'autre (albite ?) à macles en échiquier, provenant probablement de l'albitisation d'un feldspath potassique (le microcline du granite de Berreda ?). Cette analogie conduit à admettre que le massif qui affleure localement à Berreda est probablement à l'origine des galets de granite du calcaire à Archæocyathidés. Quoi qu'il en soit de l'origine de ces galets, qui ne peut être que présumée pour l'instant, ils impliquent une longue et importante

érosion de la couverture d'un massif granitique antérieurement au dépôt des calcaires à Archæocyathidés.

En ce qui concerne les galets de dolérites du calcaire de Goaïda, ce sont des roches à structure intergranulaire, avec des lattes de plagioclases (oligoclase-andésine) et des fibres d'amphibole dans les interstices, qui témoignent également d'un métamorphisme; on ne peut préciser leur origine, d'autant plus que des roches analogues existent à plusieurs niveaux dans la série volcano-sédimentaire infra-calcaire qui paraît appartenir déjà au Cambrien ([6]). Il n'est donc pas exclu que certains de ces galets proviennent du remaniement de coulées volcaniques épanchées peu avant le dépôt des calcaires à Archæocyathidés.



Coupe partielle du horst du jbel Hadid montrant la position des rhyolites du Précambrien III probable. La série schisto-volcanique, au-dessus du calcaire marmorisé, montre, dans sa partie inférieure, plusieurs intercalations de roches doléritiques et de tufs. Les quartzites du sommet 1202 s'abaissent plus au Nord et plongent alors sous les conglomérats et les calcaires hématisés viséens qui les recouvrent en discordance angulaire (gîte de fer du jbel Hadid). La surface antécénomanienne, bien conservée au point 1125, forme le plateau au second plan (la cote de la base des rhyolites a été prise à l'altimètre).

Des observations d'un autre ordre apportent des arguments extrêmement importants en faveur de l'existence du Précambrien III dans le Maroc central. Une coupe levée sur le versant sud-ouest du petit horst du *jbel Hadid*, à 30 km au Sud-Sud-Est de Goaïda montre, en effet, au-dessus de séricitoschistes dont la base est invisible, de puissantes coulées massives de rhyolites qui dépassent 300 mètres de puissance (*figure*); au-delà d'une faille qui oblitère une partie des formations, on observe des calcaires marmorisés sur lesquels repose une puissante série de schistes légèrement métamorphiques avec intercalations de roches volcaniques basiques et de tufs, absolument semblable aux séries volcano-sédimentaires cambriennes déjà décrites. Ces puissantes coulées de rhyolites massives, superposées à des séricitoschistes qui traduisent un métamorphisme beaucoup plus intense que celui qui a affecté les formations cambriennes, paraissent tout à fait analogues à celles du Précambrien III de l'Anti-Atlas et du Haut Atlas ([7]). Ces arguments en faveur de l'attribution au Pré-

cambrien III des rhyolites du jbel Hadid rejoignent ceux invoqués à propos des laves rhyolitiques altérées du cap Mazagan (Meseta côtière), découvertes en 1933 par R. Frey et B. Yovanovitch (8). C'est donc la seconde fois que la présence de rhyolites anciennes est signalée au Maroc au Nord de l'Atlas et la première fois dans le Maroc central.

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) PH. MORIN, *Mines et Géol.*, Rabat, n° 11, 1960, p. 31.

(2) PH. MORIN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2195.

(3) Alors que les galets de dolérite étaient connus depuis une dizaine d'années, ceux de granite n'ont été mis en évidence qu'en 1960, lors d'une course en compagnie de MM. E. Raguin, H. Arnould, J. Agard et Y. Milliard.

(4) Il s'agit d'un granite tectonisé à aspect de granophyre, différent des granites hercyniens du Maroc central; bien que ses relations avec le calcaire à Archæocyathidés soient impossibles à préciser à cause du recouvrement quaternaire qui masque les contacts, il n'apparaît toutefois pas comme étant stratigraphiquement inférieur aux formations schisto-volcaniques sous-jacentes à ce calcaire, qui appartiennent vraisemblablement au Géorgien.

(5) MM. G. Jouravsky et J.-P. Schaer nous ont apporté leur concours dans l'interprétation des résultats d'étude de ces roches.

(6) PH. MORIN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2396.

(7) *Voir* notamment G. CHOUBERT, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 249.

(8) *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1933, p. 20.

(Service géologique du Maroc, Rabat.)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Sinuosités et festons de plage.* Note de MM. **André Rivière, François Arbey** et Mlle **Solange Vernhet**, présentée par M. Jean Piveteau.

Sinuosités de plage et allure festonnée des rides sous-marines peuvent s'expliquer par un système d'ondes stationnaires ne faisant pas appel à des réflections latérales. Cette hypothèse n'exclut pas les mécanismes antérieurement décrits (1).

Nous avons montré que l'évolution des sinuosités de plage résulte d'un système complexe de courants de vagues et de courants sagittaux (rip currents), leur apparition dépendant de houles d'interférence « à crêtes courtes » (1). M. G. Clos-Arceduc, n'attachant, semble-t-il, pas d'importance au fait très général que les rides sous-marines festonnées sont corrélatives de l'existence de sinuosités de plage considère que ces festons résultent d'interférences entre : 1° une houle de grande longueur d'onde parallèle au rivage; 2° la même houle réfléchie en côte; 3° une autre houle ou un clapotis résultant de la réflexion sur un ou deux môles latéraux (2). En construisant dans chacun de ces deux cas les figures d'interférences correspondant respectivement aux lignes de concordance ou d'opposition de phases entre les différents mouvements ondulatoires directs ou réfléchis (*fig.* 1 *a* et *b*), on obtient des systèmes de nœuds et de ventres sans rapports bien nets avec les festons des rides sous-marines littorales. Par contre, le schéma 1 *a* rappelle de près les systèmes périodiques de dépression d'estran (2) décrits par M. J. P. Michel qui relèvent précisément de phénomènes d'interférences. Il est d'ailleurs évident que la houle transversale se propageant le long de la côte perdrait vite son énergie par diffraction vers le large et par suite de la réfraction qui la ferait pivoter et déferler au rivage à moins qu'elle ne s'y réfléchisse. De ce fait, il semble bien difficile d'expliquer l'existence de séries de festons, d'ailleurs plus ou moins réguliers, se poursuivant sur des kilomètres ou des dizaines de kilomètres, loin de tout « môle » de dimension notable.

Une autre interprétation semble serrer les faits de plus près. Les agrandissements des photographies aériennes de sinuosités et de festons, notamment des beaux documents publiés par M. Clos-Arceduc, montrent (*fig.* 2) que les sinuosités peuvent être *grosso modo* assimilées à une section de miroir sphérique de faible ouverture dont le foyer F, situé à égale distance du sommet O et du centre de courbure, se trouve correspondre à très peu près au point de rebroussement du contour extérieur du feston. Nous avons étudié, à l'approximation de la théorie élémentaire des miroirs sphériques, la réflexion par les sinuosités des houles parallèles à la direction générale de la côte. Elles se transforment en ondes circulaires convergeant au foyer et interférant avec la houle incidente. Les lignes d'égal retard dépendent de la longueur d'onde. Lorsque celle-ci est égale à quatre fois la distance

focale, la ligne correspondant à un déphasage demi-longueur d'une d'onde présente un point de rebroussement au foyer, comme précisément le feston de plage. Contrairement à ce qu'on pourrait penser *à priori*, l'amplitude résultante n'est pas nulle en ce point, car la houle réfléchie convergente voit son amplitude augmenter lorsqu'elle se rapproche du foyer. Cette amplitude y deviendrait infinie sans la diffraction latérale qui provoque une perte relative d'énergie d'autant plus grande que la longueur de crête est devenue plus petite et l'amplitude plus grande. De ce fait, cette dernière s'accroît beaucoup moins vite que ne l'indique la courbe théorique (*fig.* 3)

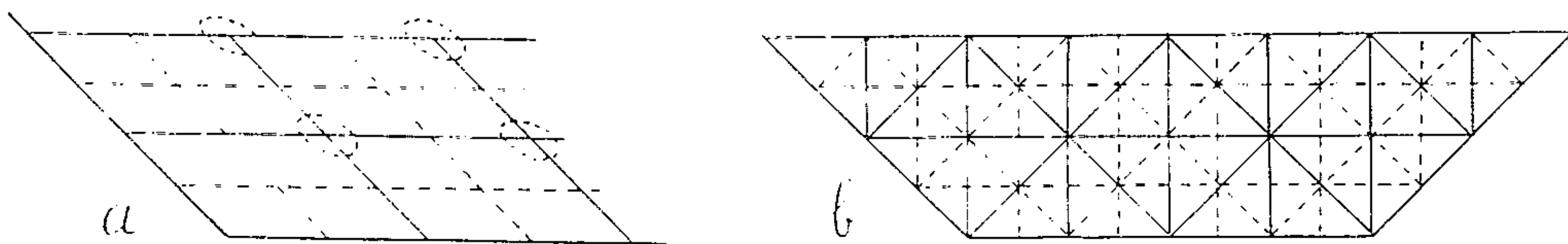


Fig. 1. *a* et *b*. — Concordance de phases en plein, opposition de phase en pointillé.

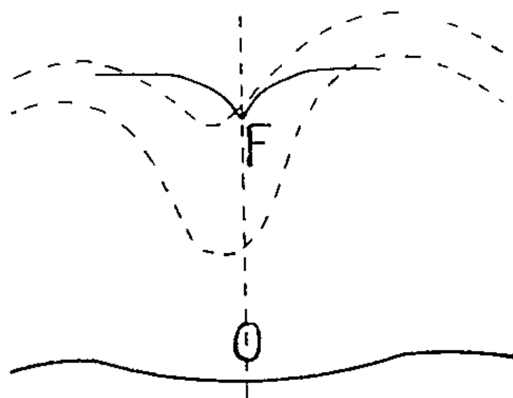


Fig. 2. — Sinuosité de plage et ride festonnée.

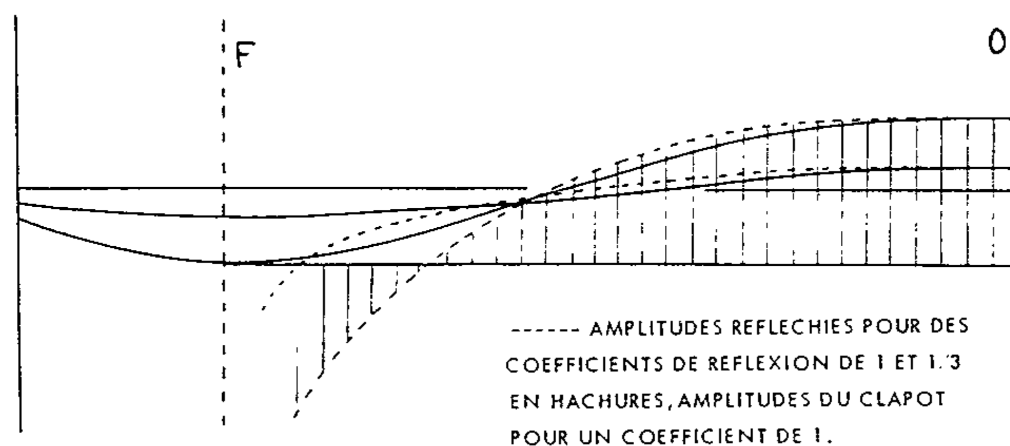


Fig. 3. — Amplitude théorique du clapot pour des amplitudes réfléchies de 1 et 1/3.

dont la pente est beaucoup plus forte que ne peut l'être celle de la courbe réelle. L'amplitude réfléchie semble cependant pouvoir dépasser, au foyer, l'amplitude incidente ce qui explique que, dans ce cas, il ne puisse pas y avoir interférence complète et accumulation des sédiments en ce point. Il résulte de ceci que l'amplitude du clapot d'interférence, théoriquement presque double de celle de l'onde incidente au voisinage du rivage, diminue rapidement pour aboutir, entre le sommet de la sinuosité et le foyer, à une large bande d'amplitude faible ou nulle. Cette amplitude augmente très rapidement ensuite au voisinage immédiat du foyer.

Cette bande d'amplitude faible ou nulle doit être et est effectivement une zone de sédimentation. Au large des pointes de la sinuosité, la zone de sédimentation dont la distance théorique au rivage doit être d'un quart de la longueur d'onde s'écarte vers le large (peut-être en raison de la pente plus faible du talus réflecteur). Étudions maintenant le cas des sinuosités dont les pointes se rattachent à celles des festons de la ride sous-marine littorale. S. V. a observé (4) que la mer déferle parallèlement au contour des sinuosités lorsque celles-ci ont atteint leur état d'équilibre. Il y a alors retour inverse et l'onde réfléchie se retransforme en une onde plane qui interfère normalement avec l'onde incidente à une distance égale au quart de la longueur d'onde. La réfraction aux pointes explique à la fois les apports sédimentaires qu'y s'y produisent et la formation de courants de vagues se transformant en une dérive diffuse dans l'ensemble de la sinuosité. Bien que la brièveté de cet exposé nous oblige à négliger des facteurs importants, il apparaît nettement que cette théorie conduit à une interprétation étonnament fidèle des aspects naturels, tout en paraissant devoir s'adapter facilement à leurs variations dans le temps et l'espace. Elle n'est pas exclusive des courants de houle et courants sagittaux antérieurement *observés* dans la nature. Ceux-ci résultent aussi bien de l'action de houles de plus faibles longueur d'ondes, mais dans cette optique nouvelle du phénomène, ils pourrait être considérés comme plus ou moins liés aux différences d'amplitudes. Le mécanisme décrit semble devoir impliquer de très grandes longueurs d'ondes atteignant parfois plusieurs centaines de mètres ou davantage. On pourrait se demander si elles ont une réalité matérielle ou si elles ne sont que la traduction « ondulatoire » d'un certain mode de répartition des sédiments. Il est cependant possible que ces ondes longues soient des ondes de groupe résultant de la superposition de houles de longueurs d'ondes voisines. Cette hypothèse s'accorderait bien avec le fait que l'apparition et le développement des sinuosités de plage paraissent dépendre de l'existence de houles d'interférence à crêtes courtes (1).

(1) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 767.
(2) Institut géographique National, Publications techniques : *Études sur vues aériennes. Cordons littoraux et festons*, 1961, p. 4.
(3) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 522.
(4) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 336.

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Évaluation du dipôle géomagnétique à partir des moments associés.* Note (*) de Mme **Colette Queille-Lefèvre** et M. **Louis Cagniard**, présentée par M. André Danjon.

A chaque point du Globe peut être associé un dipôle central, celui qui engendrerait, au point en question, le champ magnétique effectivement observé. Pour évaluer le moment du dipôle géomagnétique, il n'est pas besoin de recourir à la pénible analyse sphérique harmonique. Il est plus élégant, plus précis et bien plus rapide de calculer la moyenne sphérique des moments associés. Un abaque a été construit pour faciliter ces calculs de moyenne et, plus généralement, toute intégration sphérique de grandeurs géophysiques. A titre d'exemple, le calcul du dipôle géomagnétique a été fait pour les années 1944 et 1954.

Le champ magnétique terrestre **H** en une station S pourrait être engendré par un dipôle central de moment **M**. Par définition **M** est le « moment associé » à S ([1]). Les trois composantes de **M** s'expriment à partir des trois composantes de **H** par des relations linéaires dont les coefficients sont des constantes indépendantes du temps, calculables une fois pour toutes, pour chaque observatoire. Il n'en coûte guère plus de faire ce calcul de façon correcte, en tenant compte de la non-sphéricité du Globe, éventuellement de l'altitude de la station, ce à quoi il ne semble pas qu'on ait jamais pris garde dans les calculs géomagnétiques. Si le Globe, en effet, n'est pas sphérique, la composante verticale de **H** n'est pas radiale et la distance de S au centre de la Terre n'est pas constante.

Si le champ terrestre était rigoureusement celui d'un aimant central, tous les moments associés **M** seraient identiques. Ils présentent, en réalité, des divergences notables aussi bien en direction qu'en grandeur. En 1944, par exemple, M valait $65{,}07 . 10^{24}$ u. é. m. C. G. S. à Godhadn (Groenland); 75,06 à Paris et 106,94 à Bombay. Cependant, nous avons démontré qu'en toute rigueur la moyenne sphérique des moments **M** est identique au moment du dipôle géomagnétique tel qu'il se trouve défini par le développement en fonctions sphériques du potentiel magnétique, autrement dit par l'analyse harmonique sphérique de Gauss.

En partant de cette remarque, il est donc possible d'évaluer le moment du dipôle géomagnétique en s'affranchissant des laborieux calculs que suppose une analyse sphérique gaussienne. Pour y gagner en commodité, le calcul ne saurait y perdre en précision.

Pour calculer ces moyennes, on a construit un abaque qui réalise le carroyage, plus exactement le pavage de la sphère en 800 aires élémentaires rigoureusement égales. Ce pavage peut, assurément, se faire d'une infinité de manières. Cependant, pour qu'il soit d'un emploi commode et précis, on a exigé les conditions suivantes :

1° Toutes les aires sont limitées par des méridiens et des parallèles. On adopte la division centésimale qui facilite les interpolations éventuelles.

2° Les deux hémisphères sont traités symétriquement. Une bande de 50 mailles quadrangulaires se trouve à cheval sur l'équateur. Aucune maille n'enjambe le méridien de Greenwich.

3° Toutes les mailles doivent avoir leurs quatre côtés très approximativement égaux.

Quand on se dirige vers l'un ou l'autre des pôles, deux rangées de 50 mailles font suite à la bande équatoriale. Ensuite viennent deux rangées de 45 mailles, une de 40, une de 37, une de 32, une de 27, une de 21, une de 15, une de 10. Enfin la calotte polaire est occupée par trois mailles exceptionnellement triangulaires, partagées en demi-mailles approximativement équilatérales.

De quelque façon qu'on mène l'analyse, la valeur du résultat final est fonction du nombre de stations qui procurent les données. Ce nombre est relativement très réduit et l'on n'a pu utiliser, en définitive, que 43 stations (31 dans l'hémisphère Nord, 12 dans l'hémisphère Sud). Toutes les données relatives à l'U. R. S. S., la Roumanie, la Chine, etc. nous ont, malheureusement, fait défaut. D'autre part, comme notre but principal n'était pas tant d'obtenir la valeur la plus précise de **M** en telle ou telle année que de rechercher si **M** avait subi une variation appréciable durant les 10 années comprises entre 1944 et 1954, on n'a pu retenir que les données provenant de ceux des observatoires qui avaient fonctionné à la fois en 1944 et en 1954. On remarquera combien ce nombre de stations est infime par rapport au nombre de 800 mailles, et l'on notera aussi combien ces stations sont très inégalement réparties sur le Globe. Il a fallu convenir qu'à chaque station serait attaché un « poids », égal au nombre de mailles dont elle était la plus proche. C'est ainsi que la station de Chambon-la-Forêt (Paris) n'a qu'un poids de 0,25, mais que celle d'Amberley (Australie) est affectée du poids énorme 57 !

On trouvera dans le tableau ci-après les coordonnées ainsi calculées du pôle géomagnétique Nord et l'intensité du moment géomagnétique (1944 et 1954, Queille). A titre de comparaison on a fait figurer les mêmes éléments pour 1922 d'après Vestine (in *Smithsonian Tables*, 1956).

	M : 10^{24} u.é.m. C.G.S.	Latitude.	Longitude (²).
1922..................	80,6	78°36′	70°06′ W
1944..................	80,15	76°32′	78°45′ W
1954..................	79,92	77°28′	78°46′ W

(*) Séance du 25 avril 1962.

(¹) L. CAGNIARD, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1142 et 2043; 252, 1961, p. 148.

(²) A la latitude de 78°, un degré de longitude ne représente plus que 23,7 km.

(*Centre d'Études géophysiques*
et *Laboratoire de Géophysique appliquée*.)

ALGOLOGIE. — *Quelques données sur les ultrastructures de* Furcellaria fastigiata (*Huds*) *Lamour* (*Gigartinales Rhodophycées*). Note (*) de Mme **Claire Berkaloff**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Les plastes du *Furcellaria fastigiata*, observés au microscope électronique, présentent des saccules isolés, sensiblement parallèles et équidistants dans les cellules corticales, beaucoup plus irréguliers dans les cellules plus internes. Les « synapses » de cette Algue présentent un septum osmiophile séparant les cytoplasmes voisins.

L'étude des Rhodophycées au microscope électronique n'a donné lieu jusqu'à maintenant qu'à un très faible nombre de publications.

Deux exemples de Bangiales ont été décrits à ce jour : l'un, le *Porphyridium cruentum* par M. Brody et A. E. Vatter (1), l'autre, le *Rhodosorus marinus*, par G. Giraud (2).

A. Myers, R. D. Preston et G. W. Ripley ont publié deux articles traitant de Floridées. Le premier de ces articles (3) décrit surtout la structure membranaire de *Griffithsia flosculosa* et d'autres Algues rouges, mais présente toutefois quelques images de plastes; le plus récent (4) porte sur la nature des « pit-connections », différenciations membranaires désignées par les expressions d'« appareils synaptiques », « synapses », ..., par les auteurs de langue française. Un article de C. J. Dawes, F. M. Scott et E. Bowler (5) traite uniquement des structures membranaires.

Nous avons pour notre part choisi d'observer le *Furcellaria fastigiata*, Gigartinale dont le thalle assez massif comporte plusieurs types cellulaires bien marqués. Nous nous sommes attachée plus particulièrement à l'étude des plastes et des variations de structure qu'ils présentent suivant leur position dans l'Algue. Les échantillons ont été fixés soit à l'acide osmique d'après la méthode classique de Palade, soit au permanganate de potassium, et inclus dans l'araldite.

Dans la zone corticale les plastes bien développés occupent une grande partie du volume cellulaire. Leur structure lamellaire les apparente de très près au plaste du *Porphyridium* ou du *Rhodosorus*. En effet, contrairement à ce qu'on peut observer chez les Algues brunes ou vertes, les saccules qui traversent le plaste ne sont pas groupés par paquets, mais séparés de leurs voisins par un espace relativement grand. Les saccules sont ainsi régulièrement disposés, approximativement parallèles et équidistants. Cette structure est bien visible en *s* (*fig.* 1). Entre les saccules sont logés des grains fortement osmiophiles (*g*) en plages assez analogues à celles qui constituent le stigma de certains organismes monocellulaires [Sager et Palade (6)].

Dans les cellules légèrement plus internes, dont la partie centrale est occupée par une grande vacuole, les plastes sont pariétaux et ont une struc-

ture encore assez voisine de celle que nous venons de décrire (*fig.* 2 et 3). Mais, dans les plastes des cellules les plus profondes de l'écorce, les lamelles sont irrégulièrement réparties, leur parcours est sinueux, leur écartement inégal suivant les endroits et il devient pratiquement impossible de suivre le parcours complet des saccules (*fig.* 4 et 5).

Enfin, dans les cellules de la zone médullaire, on ne trouve plus que de très petits plastes pauvres en lamelles, situés dans les trabécules d'un réseau cytoplasmique extrêmement complexe, dont les mailles forment un système de vacuoles agrégées (*fig.* 6 et 7).

Cette Algue nous fournit donc un exemple de plus du rapport très précis qui unit le degré de différenciation des plastes et l'activité photosynthétisante. Les cellules corticales, les seules à recevoir une quantité importante de radiations lumineuses, sont aussi les seules à posséder des plastes richement structurés.

Dans ces différentes zones, les membranes intercellulaires présentent des différenciations souvent décrites chez diverses Rhodophycées sous l'expression de « synaspes » [Celan ([7])] et interprétées comme des plasmodesmes géants [Mangenot, ([8])]. La figure 7 montre l'aspect d'une de ces structures observée au microscope électronique : cette image rappelle celle qu'on obtient en microscopie photonique. Elle confirme l'existence d'une séparation très nette entre les cytoplasmes et montre une substance dense aux électrons après la fixation osmique, correspondant sans doute à la substance colorable à l'hématoxyline décrite par Mangenot ([6]). Mais cette substance est extérieure aux cytoplasmes qui l'affrontent de part et d'autre. De plus, nos observations montrent une étroite contiguïté entre ce septum osmiophile et la membrane paraplasmique où il paraît comme serti, mais ne démontrent pas de continuité évidente avec la pellicule ectoplasmique.

L'existence de ce septum pose la question de savoir si les cellules voisines communiquent entre elles et comment. En effet, nos préparations ne nous ont pas dévoilé de plasmodesmes ou de communications d'une autre nature, comme nous en avons trouvé dans des Phéophycées actuellement à l'étude. Il est donc nécessaire de savoir quelle est la constitution chimique

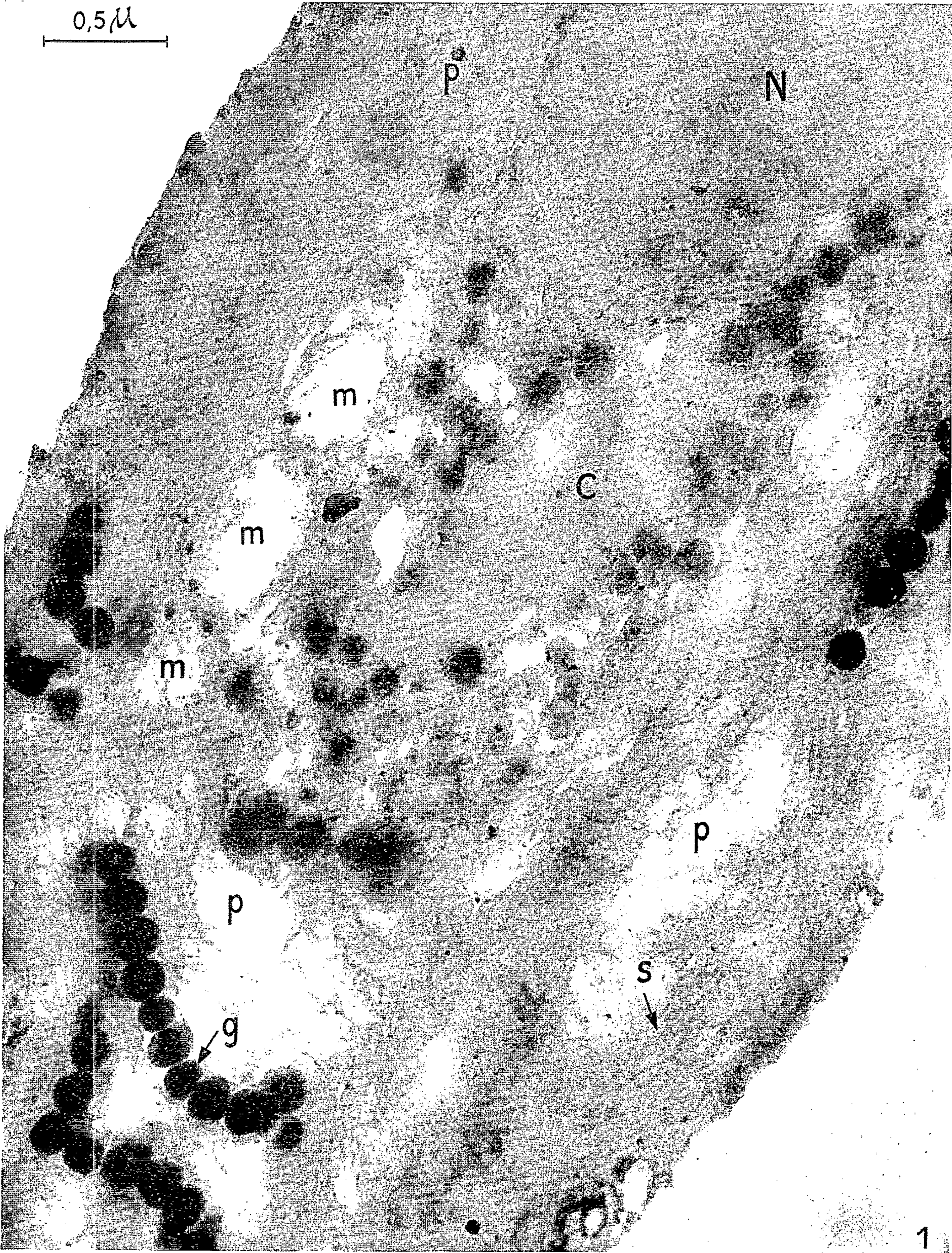
EXPLICATION DES FIGURES.

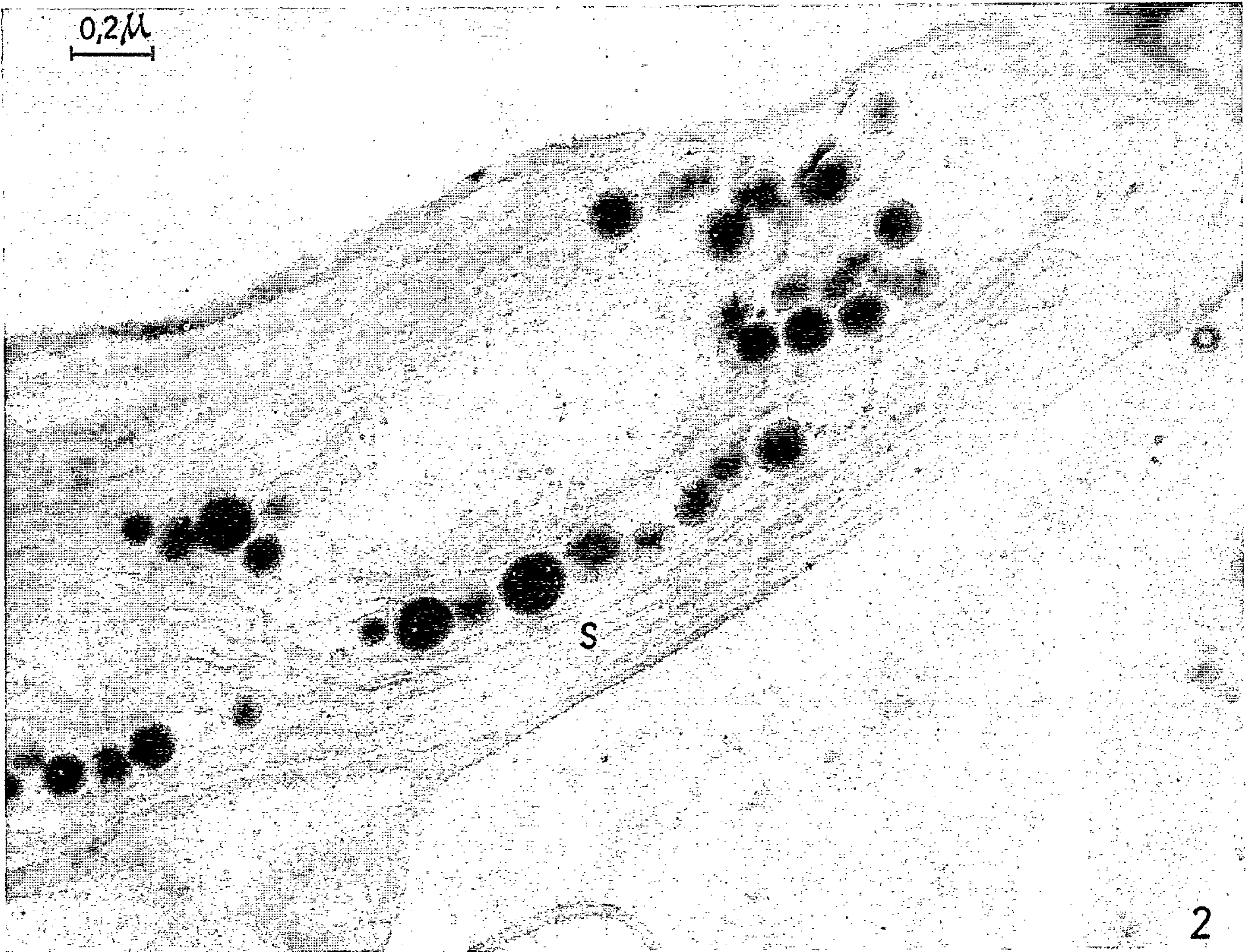
Toutes les figures correspondent à des fixations osmiques, excepté la figure 3.

Fig. 1. — Cellule corticale. Les plastes (*p*) occupent une grande partie du volume cellulaire. Les saccules (*s*) sont bien visibles ainsi que les granulations lipidiques (*g*). En (*m*) mitochondries; en C, corps de signification inconnue. (N) : noyau (G × 40 000).

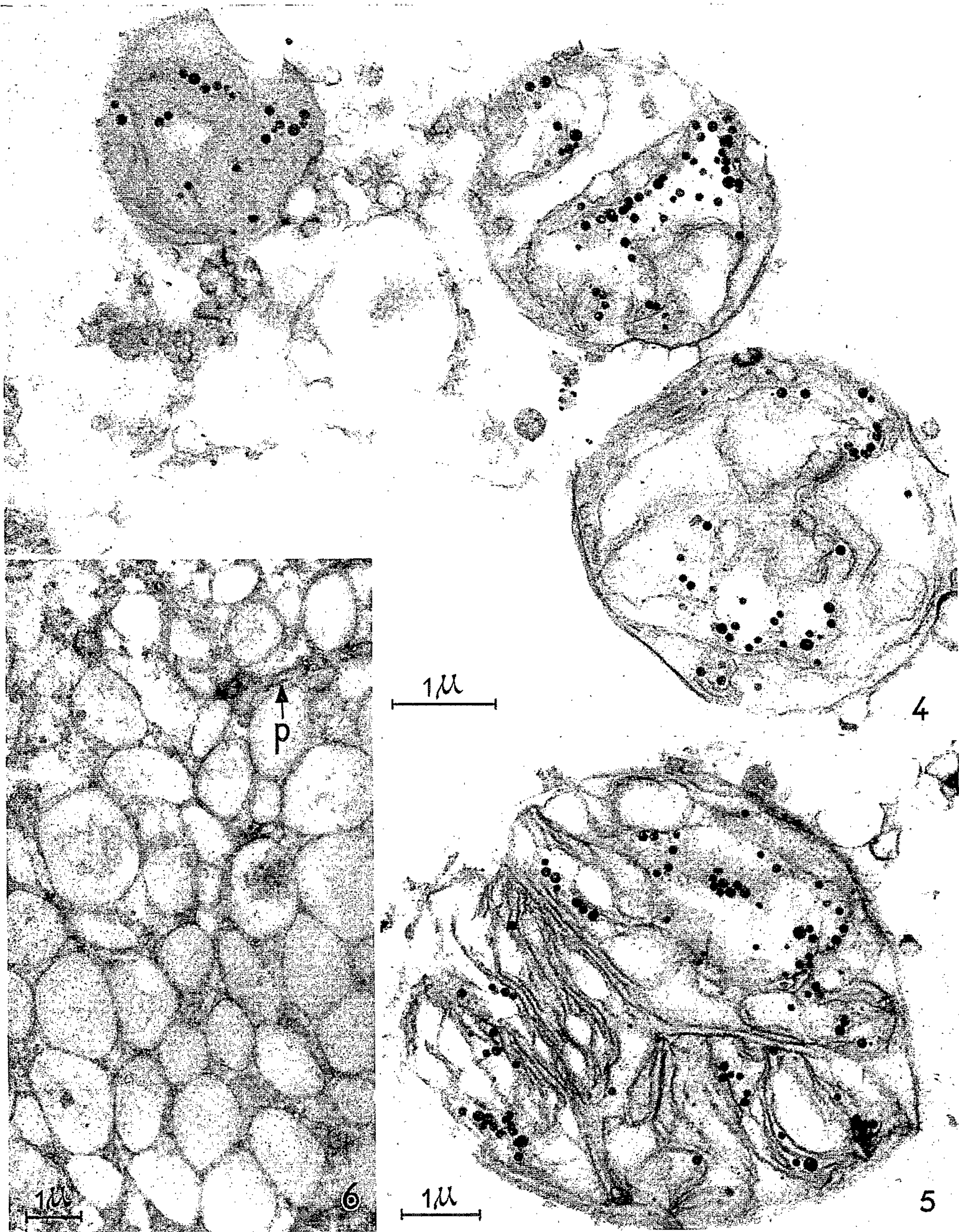
Fig. 2. — Plaste d'une cellule légèrement plus interne. Les saccules (*s*) sont encore nombreux et réguliers. Leur contenu est nettement plus clair que le stroma général du plaste (G × 50 000).

Fig. 3. — Un autre plaste de la même zone fixé au permanganate. Les saccules présentent sensiblement le même aspect que dans les fixations osmiques (G × 50 000).


0,5 µ
p
N
m
c
m
m
p
p
s
g
1


0,2 µ
S
2


0,2 µ
3


1μ
4
p
1μ
1μ
6
5

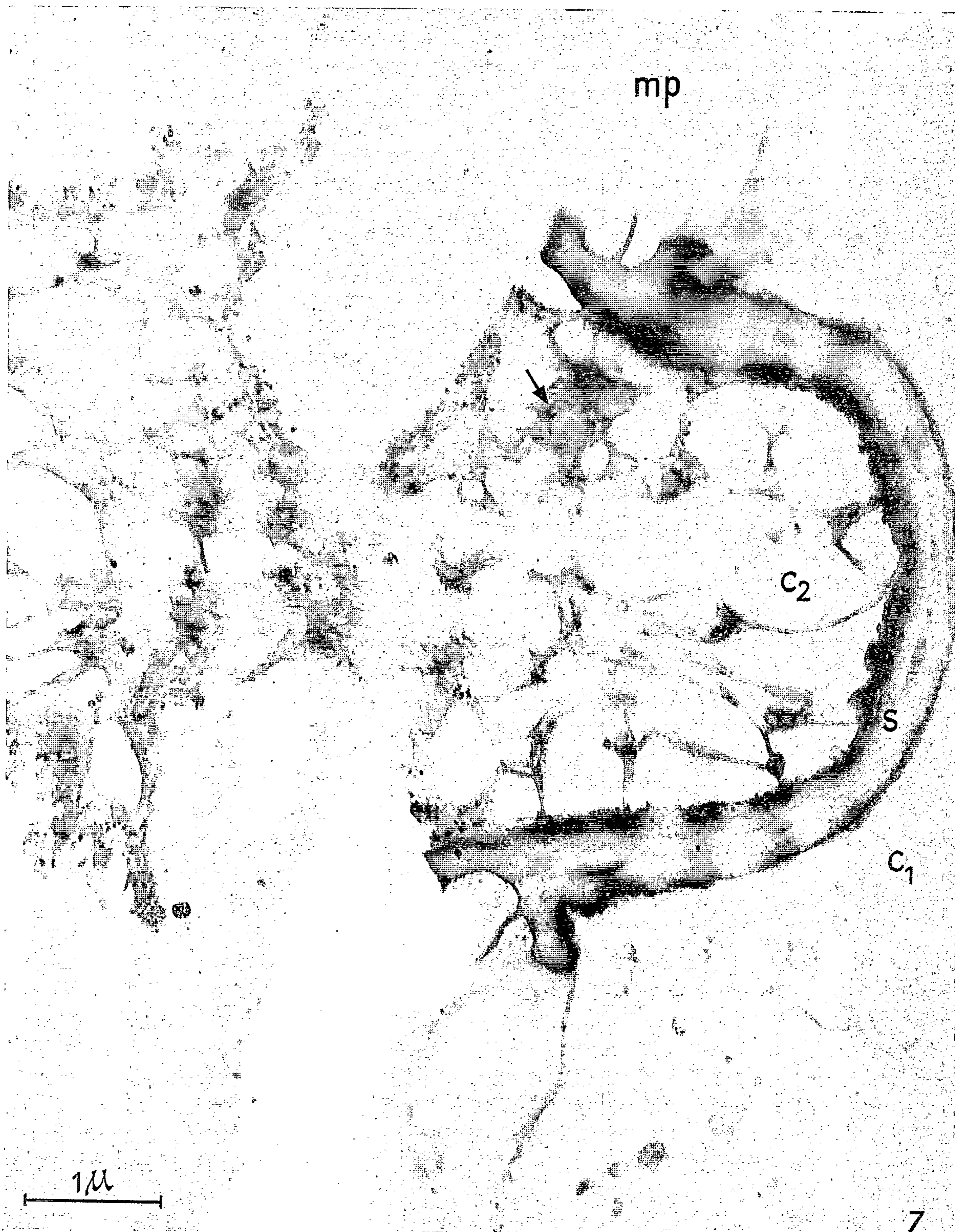

mp
c2
s
c1
1μ
7

Fig. 4. — Plastes de la zone corticale la plus interne : les lamelles sont désorganisées, les granulations lipidiques beaucoup plus petites que dans les cellules corticales (G × 17 000).

Fig. 5. — Un autre exemple du même type de plaste (G × 13 000).

Fig. 6. — Système de vacuoles agrégées dans une cellule axiale. En (*p*) plaste très réduit (G × 9 000).

Fig. 7. — Septum osmiophile entre deux cellules c_1 et c_2 de la zone axiale. (*mp*) membrane paraplasmique; (*s*) septum; la cellule c_2 est occupée par un système de vacuoles agrégées; la flèche indique l'emplacement d'un plaste (G × 22 000).

de ce septum : peut-être est-il constitué d'une substance présentant une grande perméabilité aux divers métabolites.

Enfin, il ne paraît pas inutile pour terminer de faire remarquer la présence dans cette Algue de mitochondries typiques (*fig.* 1). En effet, ces organites n'avaient pu être observés dans le *Porphyridium* [1]. Cet exemple montre bien à quel point l'ultrastructure des Rhodophycées est encore mal connue et combien de points obscurs de leur cytologie restent encore à éclaircir.

(*) Séance du 9 avril 1962.

[1] M. Brody et A. E. Vatter, *J. Bioph. Bioch. Cyt.*, 5, n° 2, 1959, p. 289-292.
[2] G. Giraud, *Bull. Soc. franç. Physiol. vég.*, mars 1962 (sous presse).
[3] A. Myers, R. D. Preston et G. W. Ripley, *Proc. Roy. Soc.*, série B, 144, 1955, p. 450-459 et 150, 1959, p. 447-459.
[4] A. Myers, R. D. Preston et G. W. Ripley, *Ann. Bot.*, 23, n° 90, 1959, p. 257-260.
[5] C. J. Dawes, F. M. Scott et E. Bowler, *Amer. J. Bot.*, 48, n° 10, 1961, p. 925-934.
[6] R. Sager et G. E. Palade, *J. Bioph. Bioch. Cyt.*, 3, n° 3, 1957, p. 463-488.
[7] M. Celan, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 116-118.
[8] G. Mangenot, *Revue Algologique*, 1, 1924, p. 376-421.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les acides nucléiques au cours du traitement de vernalisation.* Note (*) de M. **Jean Séchet**, transmise par M. Pierre Dangeard.

Le dosage des acides nucléiques contenus dans de jeunes plantules de Blé Vilmorin 27 montre une augmentation des acides ribonucléiques et désoxyribonucléiques lorsque les caryopses germés sont soumis à un traitement de vernalisation par le froid à 2°C.

Les recherches sur le déterminisme des phénomènes de vernalisation ne conduisent qu'à des hypothèses assez diverses, aucune ne réussit à s'imposer pour orienter les investigations. Nous avions pu, par des observations cytologiques, constater [1] qu'au cours du traitement par le froid, à 2-3°C, les jeunes plantules de céréales possédaient un appareil nucléaire sensiblement accru. Dans les tissus différenciés ou en voie de différenciation le volume du noyau augmente et surtout l'ensemble des nucléoles est plus important. Ces observations morphologiques assez frappantes demandaient une confirmation par des méthodes plus précises et spécifiques des composants du noyau = acides désoxyribonucléiques (DNA) et ribonucléiques (RNA).

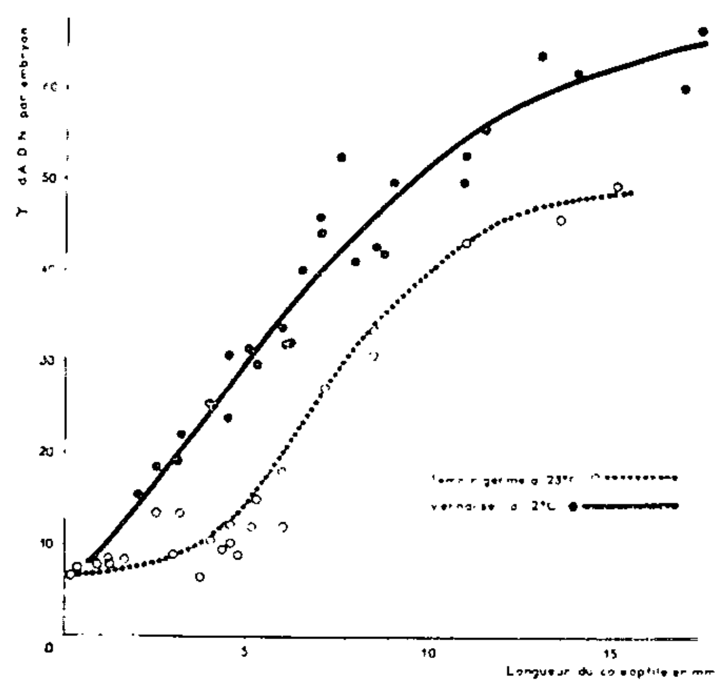
Des dosages ont été effectués sur des embryons de Blé Vilmorin 27 isolés de caryopses soumis à un traitement de vernalisation à 2-3°C pendant des durées variables atteignant 119 jours et, comparativement, sur des embryons prélevés sur des grains germés à 23°C de quelques heures à 15 jours. Malgré l'intérêt que pourrait présenter l'action prolongée de températures si différentes il nous a paru imprudent de poursuivre les dosages au-delà de ces limites à cause du risque d'inanition des plantules.

L'évaluation des DNA et RNA a été effectuée sur 30 à 300 embryons frais pesant 600 à 800 mg représentant 200 à 300 mg de matière sèche.

La technique de Ogur et Rosen [2] parut être la plus adaptée à ce matériel. Après broyage des embryons dans l'homogénéiseur de Potter et Elvejehm en présence d'alcool à 80° à 4°C, on élimine les composés solubles dans l'alcool du résidu isolé par centrifugation à 4°C, on enlève les substances solubles dans le mélange alcool-éther, puis enfin les composés solubles dans l'acide perchlorique 0,2 N. Sur le culot de centrifugation on extrait les RNA par l'acide perchlorique N à 4°C pendant 18 h et sur le résidu les DNA sont extraits par l'acide perchlorique 0,5 N à 70°C pendant 20 mn. Aux acides nucléiques ainsi extraits sont appliqués les réactions colorées de Mejbaum à l'orcine chlorhydrique pour le RNA et celle de Dische à la diphénylamine pour le DNA. Les colorations appréciées au photocolorimètre permettent, à partir d'une gamme étalon, de déterminer la quantité des acides nucléiques contenus dans les embryons.

L'évolution des acides nucléiques peut être schématisée par les courbes ci-dessous tracées d'après les résultats de ces dosages, beaucoup de points représentent des moyennes portant sur plusieurs échantillons.

On constate tout d'abord que la quantité de ces acides nucléiques tout en augmentant progressivement au cours du développement de la plantule



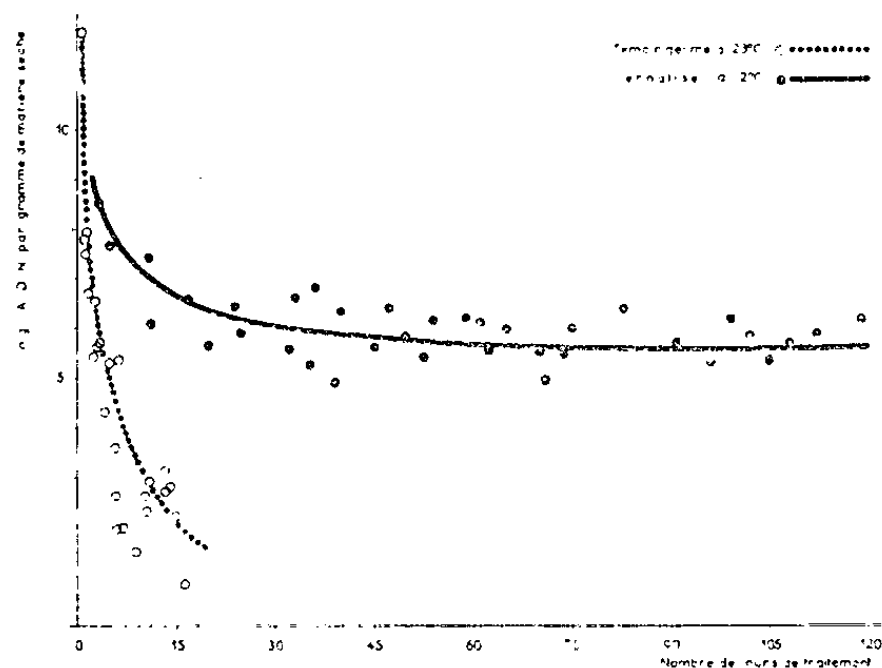
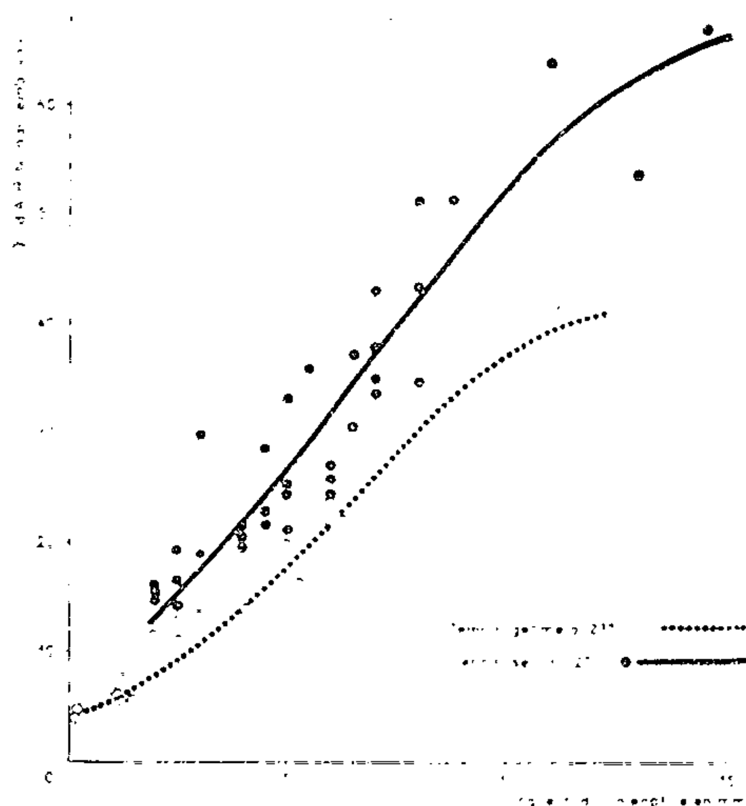


Fig. 1. Fig. 2.

Courbes représentant les variations de la teneur en acides nucléiques des plantules de Blé Vilmorin 27 germées à 23°C (témoin) ou vernalisées à 2°C.

Fig. 1. — DNA, en microgrammes par plantule, en fonction de la longueur du coléoptile.

Fig. 2. — DNA, en milligrammes par gramme de matière sèche en fonction de la durée du traitement.



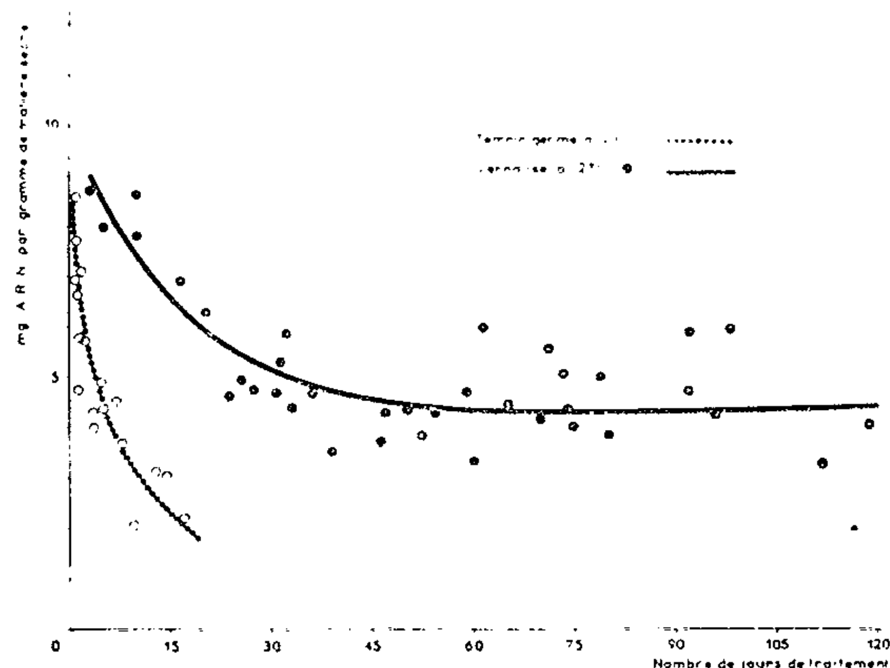


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — RNA, en microgrammes par plantule en fonction de la longueur du coléoptile.

Fig. 4. — RNA, en milligrammes par gramme de matière sèche en fonction de la durée du traitement.

(*fig.* 1 et 3) demeure toujours supérieure dans le cas d'une exposition des semences à 2°C. La différence est à peu près constante, mais semble s'affirmer plus nettement pour le RNA chez les plantules possédant des

coléoptiles de 12 mm, c'est-à-dire après une durée de vernalisation de l'ordre de 50 à 80 jours et une germination normale de 13 à 14 jours.

Les quantités d'acides nucléiques évaluées par rapport à la matière sèche diminuent au cours du traitement (*fig.* 2 et 4), la baisse est brutale au cours des 15 jours de germination à 23°C. Lors d'un séjour à 2°C la baisse moins marquée pendant les 15 à 30 premiers jours semble aboutir à une stabilisation du taux pendant la poursuite du traitement. Les différences observées ici corroborent celles mentionnées à propos de la teneur des embryons, car nous avions pu montrer ([1]) que le poids de matière sèche des plantules vernalisées était supérieur à celui des plantules germées à 23°C.

Nous constatons donc ici que les phénomènes observés cytologiquement se trouvent confirmés par des dosages biochimiques. Une analyse plus détaillée mérite donc d'être tentée en vue d'apprécier des modifications éventuelles dans la constitution de ces composés. L'importance qui leur est reconnue, à cause de leur rôle chez tous les êtres vivants, sans autoriser à formuler une hypothèse hasardeuse, doit inciter à la poursuite des recherches.

(*) Séance du 16 avril 1962.

([1]) J. Séchet, *Le Botaniste*, série XXXVII, 1953, p. 1-289.

([2]) M. Ogur et G. Rosen, *Arch. Biochem.*, 25, 1950, p. 262-276.

ZOOLOGIE. — *Système nerveux et musculature chez* Beroe forskali *Chun* 1880. Note (*) de M. **Max Pavans de Ceccatty**, M[lles] **Mari-Luz Hernandez** et **Yvette Thiney**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Si l'appareil musculaire des Cténaires a fait l'objet de quelques descriptions et observations toujours valables, on doit constater que leur système nerveux est un des plus mal connus qui soit. Pourtant, ces animaux qu'on classe aujourd'hui dans un embranchement séparé présentent des caractères évolutifs marqués, tels que le mésoderme « cruciforme » et la symétrie bilatérale, qui les rapprochent peut-être plus des Triploblastiques que des Cnidaires auxquels on les rattachait autrefois. Par ailleurs, leur mode de vie, leur vélocité, dénotent une coordination neuromotrice perfectionnée.

Ces données s'accordent mal avec les connaissances qu'on a d'une structure nerveuse rudimentaire, essentiellement décrite par Hertwig (1) sous forme d'un réseau de nature syncytiale [Heider, (2)] à mailles polygonales sous-épidermiques. Eimer (3) complétait cet ensemble par des « faisceaux neuromusculaires » intramésogléens et Chun (4) attribuait à l'organe aboral la signification d'un système nerveux central. Mais, outre l'absence de renseignements relatifs aux rapports que ces formations entretiendraient avec les structures voisines, musculaires ou autres, toutes ces descriptions furent contestées au point qu'il semble parfois que l'unanimité reste à faire sur l'existence même de ce système.

Récemment, Korn (5) a publié de nouvelles données sur les neurones de *Pleurobrachia pileus*. Ses informations concernent surtout la cytologie nerveuse à différents niveaux anatomiques. Il ressort de ses résultats que le système nerveux présenterait une richesse inattendue.

Dans une étude d'ensemble que nous avons entreprise sur ce sujet chez les Cténaires, il nous est apparu que nos premières observations de *Beroe forskali* (récoltées à Villefranche-sur-Mer) pouvaient aussi fournir d'autres indications suggestives.

La musculature de ces Nudicténidés est constituée de deux plans principaux sous-ectodermique et sous-endodermique, situés parallèlement de part et d'autre d'une lame mésogléenne qui les sépare (*fig.* 1). Les fibres d'un plan sont perpendiculaires entre elles, et souvent, de tailles différentes. Mais il semble que la plasticité morphologique des cellules musculaires soit très grande et interdise des distinctions trop tranchées. De plus, la contraction locale, plus ou moins intense, modifie l'aspect de ces fibres à diamètre homogène, ou au contraire, très irrégulier sur une certaine longueur. C'est ainsi que se remarque, avec une netteté variable, la structure interne du cytoplasme myocytaire comportant un cortex compact et une medulla plus claire et fluide dans laquelle le noyau s'étire ou bien

se ramasse en tire-bouchon : l'aspect de ce noyau signale donc l'état de contraction réel de la fibre. Quoique la présence de myofibrilles n'ait pu être relevée, la fonction de ces éléments ne fait aucun doute.

Mais devant une telle organisation, il est difficile d'admettre une coordination et une conduction purement myoïdes telles que les défendait Samassa ([6]). La délamination artificiellement pratiquée entre les deux plans musculaires nous a permis de mettre en relief un réseau nerveux qui s'y dispose et qui paraît donc s'étendre dans la couche dite mésogléenne.

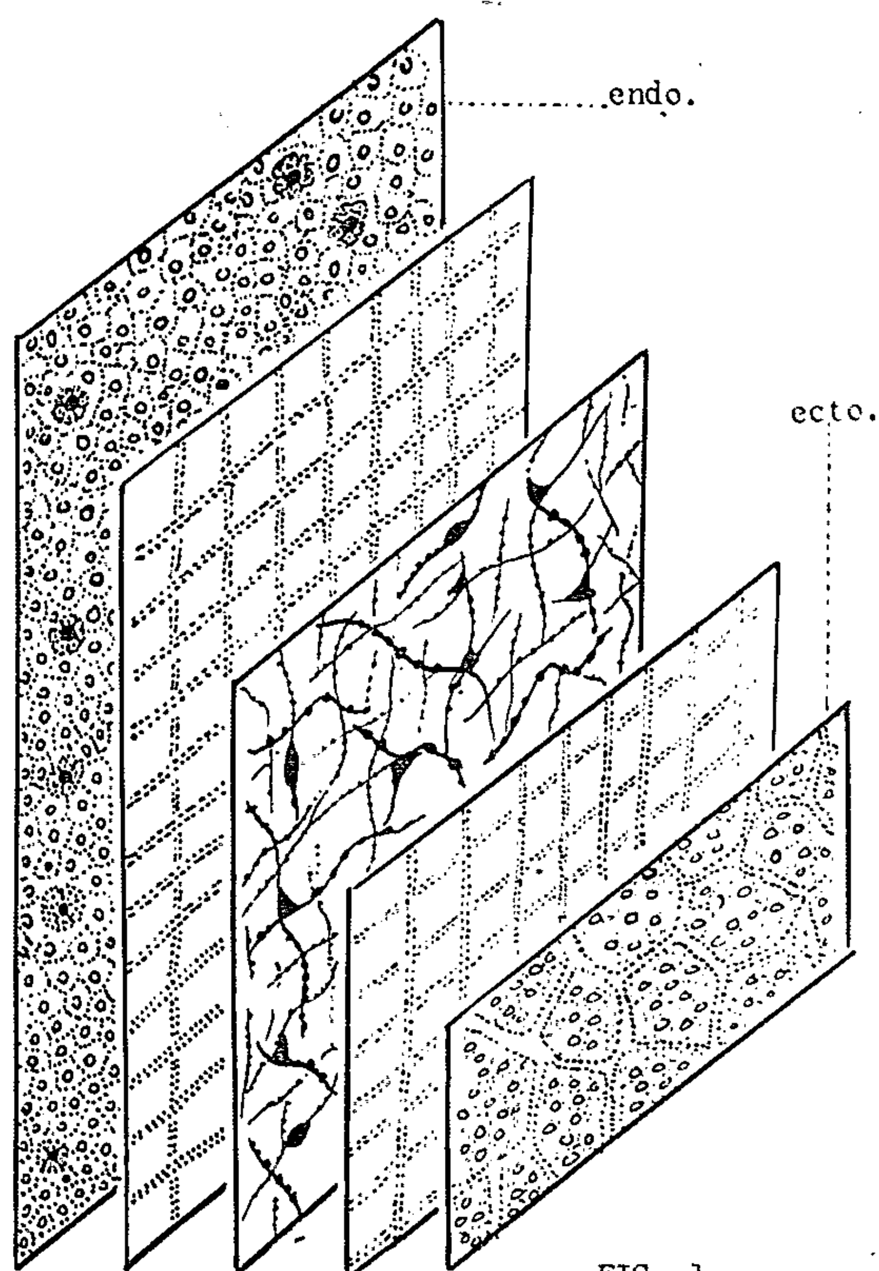


FIG. 1

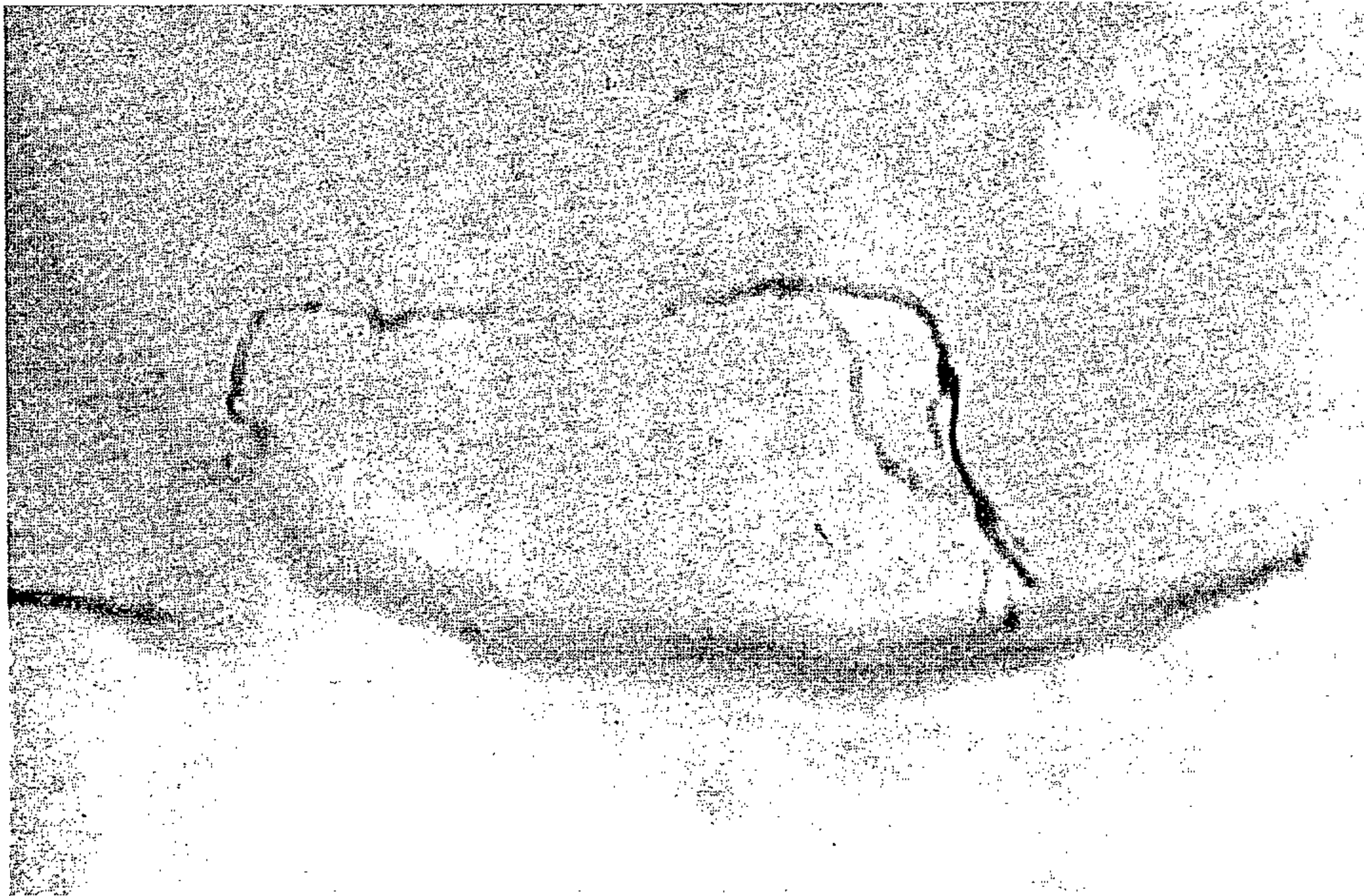


FIG. 2

Il est formé de cellules nerveuses petites, massives, très proches des éléments multipolaires décrits par Bozler ([7]) chez la Méduse *Rhizostoma*. Ces cellules émettent des fibres larges ou ténues, caractérisées par leurs nodosités qui perlent tout au long d'un axe de diamètre constant pour une fibre donnée. Les imprégnations argentiques (en particulier de Bielchowsky) font ressortir leur structure mais ne nous ont pas encore permis de déceler la nature de leurs rapports syncytiaux ou synaptiques. Par contre, les liaisons neuromusculaires présentent une contiguïté incontestable.

En effet, les articulations entre fibres nerveuses et musculaires se font grâce aux contacts réalisés par les nodosités qui appliquent le sommet de leur dôme contre la paroi des myocytes. On voit ainsi fréquemment le prolongement nerveux courir le long de la cellule musculaire, ou s'entourer

M. M. Pavans de Ceccatty, Mlles M.-L. Hernandez et Y. Thiney.



Fibre nerveuse et contact neuromusculaire.



Plexus nerveux et musculature de *Beroe forskali*.

plusieurs fois autour d'elle, avec laquelle il n'entre en rapport que de place en place soit par la face bombée de ses varicosités, soit par les boutons terminaux de ramifications ultimes (*fig.* 2). Le même réseau fondamental paraît donc contrôler les activités des deux plans musculaires voisins, sus et sous-jacents, par l'intermédiaire de nombreuses synapses élémentaires.

Les images ainsi obtenues sont étonnamment semblables à celles qui sont présentées par les plexus nerveux de l'intestin de Sangsue, *Hirudo medicinalis*, ou de la musculature lisse du Mouton, *Ovis aries*, ainsi que Abraham (8) les décrit. Une fois de plus, les problèmes posés par l'histologie des systèmes nerveux primitifs évoquent ceux des systèmes végétatifs d'animaux plus évolués. Mais quoi qu'il en soit de ces comparaisons, le système nerveux de *Beroe forskali* s'offre donc à nous avec plus de précision que ne le laissaient attendre les données fournies par les anciens auteurs.

(*) Séance du 25 avril 1962.
(1) *Jenaische Zschr. Naturw.*, 14, 1880.
(2) *Z. Morph. Oek. Tiere*, 9, 1927.
(3) *Zool. Stud. auf Capri*, Leipzig, 1873.
(4) *Fauna und Flora des Golfs von Neapel*, Leipzig, 1880.
(5) *Zool. Anz.*, 163, 1959.
(6) *Arch. Mikr. Anat.*, 40, 1892.
(7) *Zeit. Zellforsch. Mikr. Anat.*, 5, 1926.
(8) *Acta biologica*, Hungaria, 11, 1956.

(*Laboratoire de Zoologie générale, Faculté des Sciences, Lyon.*)

ZOOLOGIE. — *Sur le système neurosécréteur de* Petrobius maritimus *Leach (Insecte Thysanoure).* Note (*) de M. **André Bart**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Des cellules neurosécrétrices ont été mises en évidence dans le protocérébron aux points de départ des nerfs cardiaques externes et des nerfs cardiaques internes, dans le ganglion sous-œsophagien et dans les deux premiers ganglions thoraciques de la chaîne ventrale.

Des formations comparables aux organes endocrines des Ptérygotes ont été décrites chez les Thysanoures Machilides. Les études effectuées par Hanström [(1), (2)], Cazal (3), Gabe (4), Bitsch (5) permettent de retenir les conclusions suivantes :

1° Le cerveau des Machilides présente au niveau des ocelles latéraux deux organes frontaux parasagittaux groupant de grands neurones extra-cérébraux de nature sécrétrice. De ces formations sont issus deux nerfs cardiaques internes, qui, après s'être croisés, vont innerver une paire de renflements latéraux de la paroi aortique assimilés à des corps cardiaques [Gabe (4)].

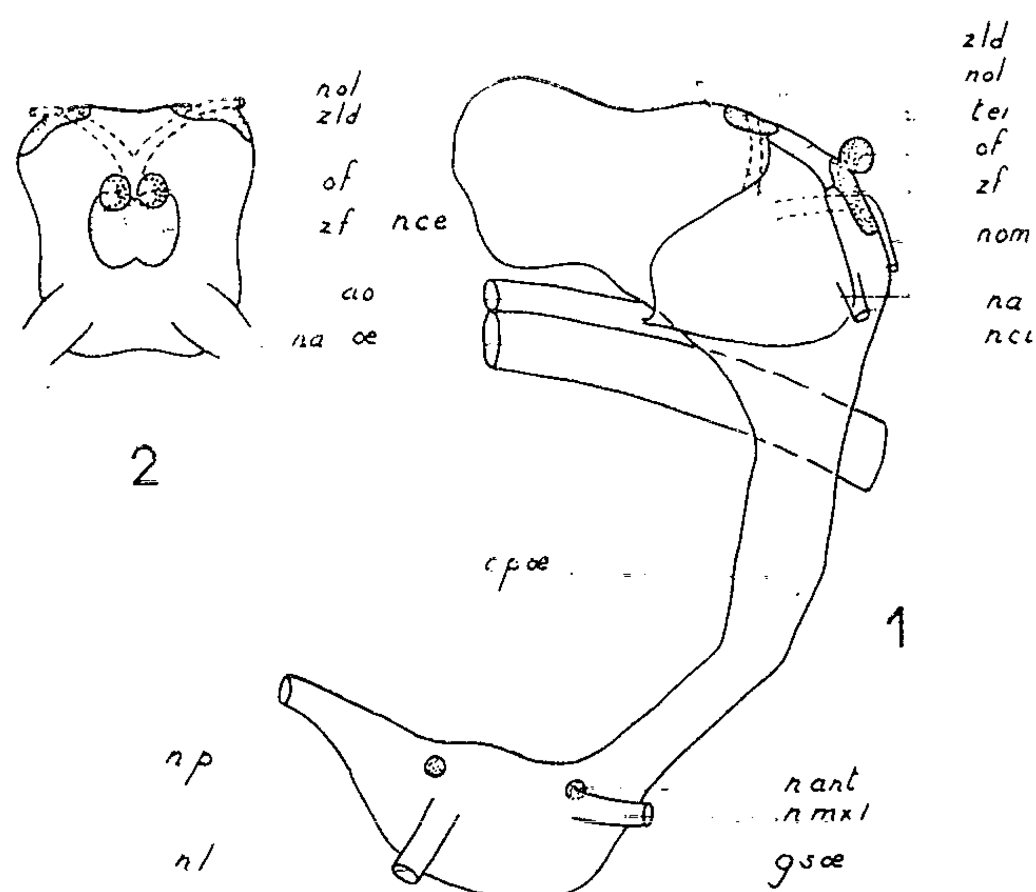
2° La paroi aortique reçoit en outre, latéralement, une paire de nerfs cardiaques externes provenant de la zone intra-cérébrale où aboutissent les fibres issues des ocelles latéraux et médian [Bitsch (5)].

3° Un produit de sécrétion colorable à l'hématoxyline chromique [Hanström (2), Gabe (4)], l'azocarmin, la fuchsine acide, l'éosine [Gabe (4)] a été observé dans les organes frontaux et le long des nerfs cardiaques internes, jusque dans la paroi aortique.

Nous avons repris ces études sur des individus de *Petrobius maritimus* (Leach) récoltés dans le Boulonnais (Wimereux, cap Griz-Nez). Ils ont été fixés (Bouin alcoolique, Bouin Hollande, avec ou sans acide acétique, Sanfelice) à différents moments de l'intermue. Les coupes ont été colorées par l'hématoxyline chromique suivant la technique de Gomori, par la fuchsine paraldéhyde selon les techniques de Gabe et de Clark. Les résultats obtenus sont les suivants :

Nous avons observé dans l'écorce frontale du protocérébron, au voisinage des organes frontaux, deux groupes parasagittaux de neurones sécréteurs constituant une zone frontale (*fig.* 1). Le produit de sécrétion des neurones de cette zone, semblable par son aspect et ses affinités tinctoriales à celui des organes frontaux se retrouve le long des axones qui rejoignent les nerfs cardiaques internes à leur entrée dans le cerveau. L'ensemble organes frontaux-zone frontale peut donc être considéré comme un complexe frontal unique. La position de la zone frontale est identique à celle des neurones sécréteurs de *Lepismachilis* et de *Machilioides* (Hanström) Machilides dépourvus d'organes frontaux. *P. maritimus* semble donc occuper une position systématique intermédiaire entre les Thysanoures possédant des organes frontaux et ceux, plus évolués, qui en sont dépourvus.

D'autre part, nous avons constaté que le nerf cardiaque externe provient d'une zone protocérébrale latéro-dorsale contenant de trois à cinq neurones à fonction sécrétoire. Ces zones symétriques se situent latéralement par rapport au trajet intracérébral des nerfs ocellaires latéraux, à un niveau supérieur à celui du complexe frontal (*fig.* 2). Les neurones sécréteurs ressemblent à ceux de ce complexe, excepté l'un d'eux, de chaque côté, de taille supérieure et dont le cytoplasme contient un neurosécrétat diffus. Il existe entre la zone frontale et la zone latéro-dorsale une liaison nerveuse marquée par un cheminement de neurosécrétion; celle-ci s'observe également le long du nerf cardiaque externe. Ces constatations justifient pleinement l'homologation des nerfs cardiaques externes de ce Machilide à ceux des



1. Vue latérale du cerveau et du ganglion sous-œsophagien de *Petrobius maritimus* reconstituée d'après des coupes sériées.

2. Vue de face, agrandie, de la partie de 1 encadrée.

ao, aorte; *cpœ*, collier péri-œsophagien; *œ*, œsophage; *gsœ*, ganglion sous-œsophagien; *na*, nerf antennaire; *nant*, neurone antérieur; *nce*, nerf cardiaque externe; *nci*, nerf cardiaque interne; *nl*, nerf labial; *nmxl*, nerf maxillaire; *nol*, nerf ocellaire latéral; *nom*, nerf ocellaire médian; *np*, neurone postérieur; *of*, organes frontaux; *tei*, trajet de la neurosécrétion entre la zone latéro-dorsale et la zone frontale; *zf*, zone frontale; *zld*, zone latéro-dorsale.

Ptérygotes. Les Ephémères en particulier sont très proches de *P. maritimus* par l'importance de leurs nerfs cardiaques externes et la localisation de leurs zones d'origine. A l'homologie entre organes frontaux et neurones du nerf cardiaque interne des Ephémères (Hanström), s'ajoute donc une homologie entre nerfs cardiaques externes. Ces considérations semblent apporter un nouvel argument en faveur de la théorie phylogénique de Tillyard qui considère les Ptérygotes comme issus des Thysanoures Ectotrophes.

Par ailleurs, nous avons trouvé dans le ganglion sous-œsophagien quatre cellules neurosécrétrices disposées par paires, l'une antérieure, l'autre postérieure, les cellules de chaque paire étant symétriques par rapport au plan sagittal. Les neurones antérieurs sont situés près du point d'émergence des nerfs maxillaires principaux, dans la masse ganglionnaire antéro-latérale.

Les neurones postérieurs, latéro-dorsaux, sont logés dans l'écorce ganglionnaire près du rein labial. Au voisinage de chacun d'eux part un gros nerf labial. Ces quatre cellules sécrètent un produit aux affinités tinctoriales semblables à celles des éléments neurosécréteurs cérébraux, mais d'aspect morphologique différent. Leur sécrétion forme de petits granules sphériques isolés, plus abondants à la périphérie cellulaire qu'au voisinage du noyau, tandis que la sécrétion cérébrale constitue des flaques à contour irrégulier envahissant souvent tout le cytoplasme. Le neurosécrétat peut être observé dans la portion proximale des axones, jusqu'à leur entrée dans le neuropile où leur trajet n'a pu être suivi avec les techniques employées. La quantité de neurosécrétat paraît varier cycliquement; abondant un peu avant et après une mue, la neurosécrétion disparaît ensuite très rapidement et presque totalement Pendant l'intermue, les cellules sont reconnaissables grâce à la très légère basophilie (après oxydation permanganique) de leur cytoplasme et parfois à la persistance de quelques granules de neurosécrétat.

Les deux premiers ganglions thoraciques possèdent une paire d'éléments neurosécréteurs identiques à ceux du ganglion sous-œsophagien par leur répartition symétrique, l'aspect et la périodicité d'apparition de leur sécrétion. Ces neurones sont situés dans l'écorce antérieure du ganglion, latéroventralement, un peu en arrière de l'émergence des nerfs des pattes. En outre, dans le dernier ganglion abdominal existent quelques neurones sécréteurs analogues aux précédents, mais dont la localisation ne paraît pas présenter la même symétrie. Ces derniers mis à part, les neurones sécréteurs de la chaîne nerveuse ventrale élaborent synchroniquement leur sécrétion. L'activité maximale s'observe au moment de l'exuviation.

(*) Séance du 25 avril 1962.

(1) *Kungl. Svenska Vetenskapsakad. Handl.*, (3), 18, 1940, p. 1-265.

(2) *Nature*, London, 171, 1953, p. 72-73.

(3) *Bull. Biol. France-Belgique*, suppl., 32, 1948, p. 1-227.

(4) *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 78, nos 2-3, 1953, p. 177-193.

(5) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1501.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Lille.*)

PHYSIOLOGIE. — *Remarques sur le débit urinaire du glucose au cours d'une hyperglycémie entretenue par perfusion intraveineuse.* Note (*) de M. **Jean Mazabraud**, transmise par M. Léon Binet.

La glycosurie apparaît lorsque la glycémie atteint une certaine valeur. Ce seuil correspond à une concentration de glucose plasmatique de 1,80 g environ. Cependant, le débit urinaire de glucose continue à croître à mesure que la glycémie s'élève, et ne devient constant que lorsque la concentration plasmatique atteint une valeur de 4 g environ. Classiquement, on interprète ce fait en admettant que l'activité de toutes les cellules tubulaires n'est pas saturée en même temps [([2]), ([3])]. Cette explication n'est pas très convaincante. On voit mal, en effet, pourquoi l'activité enzymatique des cellules tubulaires ne serait pas saturée une fois pour toutes.

On peut envisager une autre hypothèse. L'activité enzymatique des cellules tubulaires atteint son maximum définitivement, et la variation initiale du débit urinaire du glucose, avant qu'il ne devienne constant, est due simplement à des phénomènes de temporisation. Ceux-ci sont provoqués par le passage du glucose à travers les membranes cellulaires qu'il doit traverser pour passer du plasma dans le filtrat glomérulaire, et, de là, en partie, à nouveau dans le plasma.

Pour justifier le bien fondé de cette hypothèse, nous considérerons l'ensemble, constitué par le plasma et les reins, comme un système asservi dont les régulateurs seront les reins, et le système réglé, le milieu intérieur ([1]).

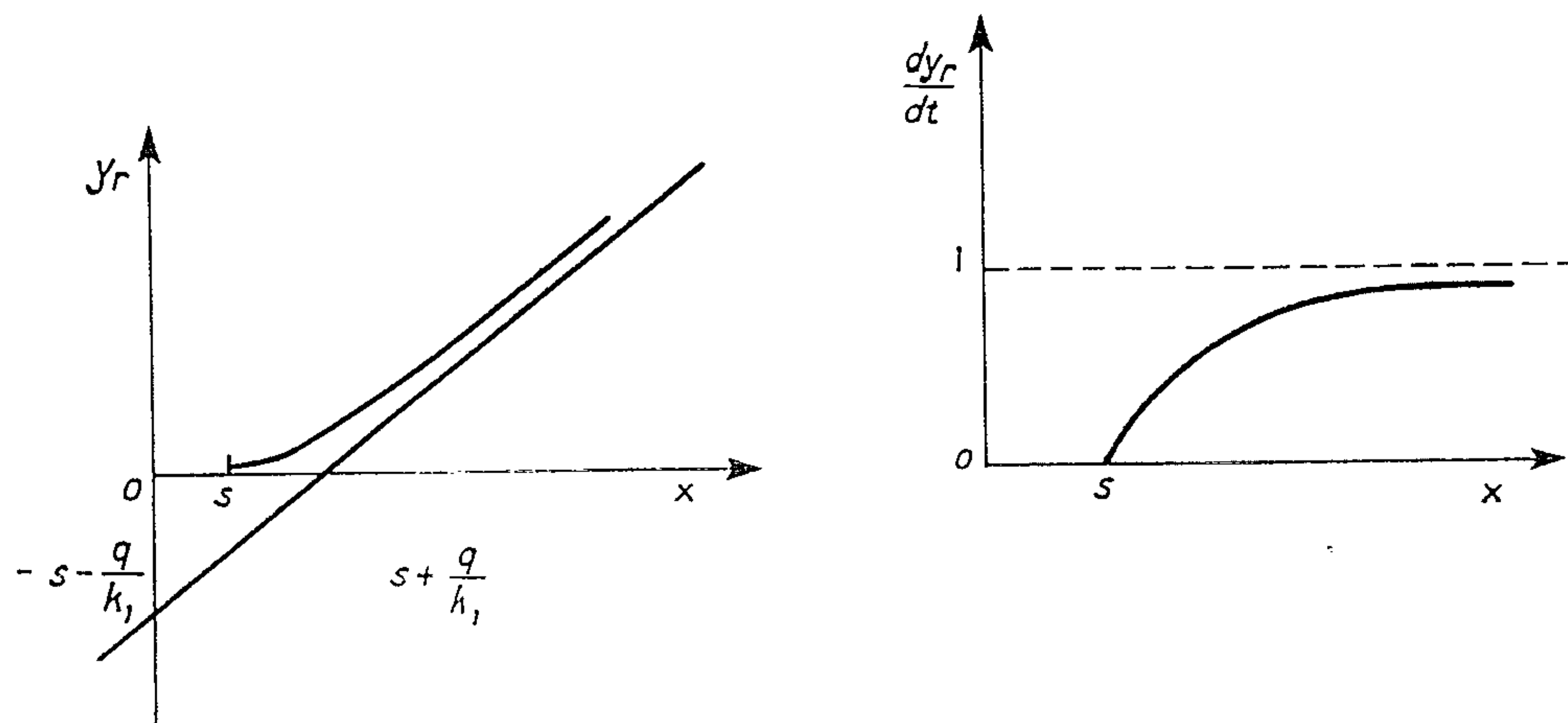
Une perfusion intraveineuse de glucose, à débit constant, constitue la perturbation qui affecte le système. On suppose ce débit suffisamment rapide pour que l'effet des autres systèmes de régulation de la glycémie puisse être considéré comme négligeable pendant un certain temps.

Soient : X, la glycémie; G, valeur normale de la glycémie $X = G + x$; x, variation de la grandeur réglée (de la glycémie par rapport à la normale; $z = qt$, variation de la perturbation (perfusion veineuse); q, quantité de glucose perfusée pendant dt; y_{r1}, variation de la quantité de glucose filtrée par les glomérules; y_{r2}, variation de la quantité de glucose réabsorbée par les cellules tubulaires; $y_r = y_{r1} + y_{r2}$ (algébriquement), quantité de glucose éliminée par l'urine; $y_s = z - y_r$, variation de la grandeur d'entrée du système réglé (milieu intérieur); s, valeur du seuil au-dessus de G telle que $X = G + s$ lorsque X atteint le seuil; S, système réglé (élément purement proportionnel non temporisé); R_1 R_2, régulateurs (éléments temporisés à action intégrale).

Dans un système asservi tel que celui-ci, et compte tenu de la nature des éléments qui le composent, les différentes variables sont reliées entre elles par les expressions suivantes :

$$\left.\begin{array}{l} x = y_s = z - y_r \\ y_r = y_{r1} + y_{r2} \end{array}\right\} \text{avec} \quad \frac{dy_{r1}}{dt} = k_1 x \quad \text{et} \quad \frac{dy_{r2}}{dt} = -k_1 x,$$

k_1, fraction de la quantité de glucose contenue dans le plasma, filtrée par les glomérules et réabsorbée par les cellules tubulaires pendant dt.



1° *Variation des différentes grandeurs pour $x < s$ et $t < t_1$.* — On choisit comme origine des temps l'instant où débute la perfusion. La variation de la glycémie x atteint la valeur s à l'instant t_1. Dans l'intervalle $0 < t < t_1$ tout le glucose filtré est réabsorbé :

$$x = qt - y_r, \quad \text{avec} \quad y_r = y_{r1} + y_{r2} = 0;$$

d'où

$$x = qt, \quad y_{r1} = \frac{k_1}{2} qt^2 + \text{Cte}, \quad y_{r2} = -\frac{k_1}{2} qt^2 + \text{Cte},$$

avec Cte $= 0$ car y_{r1} et y_{r2} sont nuls pour $t = 0$.

2° *Variation des différentes grandeurs lorsque $x \geqq s$ et $t \geqq t_1$.* — Le débit du glucose filtré continue à augmenter avec la glycémie, alors que le débit de la réabsorption tubulaire reste désormais constant et proportionnel au seuil s :

$$(1) \qquad \frac{dy_{r1}}{dt} = k_1 x \quad \text{et} \quad \frac{dy_{r2}}{dt} = -k_1 s \quad \text{avec} \quad s = \text{Cte},$$

$$x = qt - k_1 \int x\, dt + k_1 s \int dt, \qquad \frac{dx}{dt} + k_1 x = q + k_1 s;$$

d'où

$$x = \frac{q}{k_1} - \frac{q}{k_1} e^{-k_1(t - t_1)} + s \quad \text{car} \quad x = s \quad \text{pour} \quad t = t_1.$$

Cette valeur de x permet de calculer y_r, quantité de glucose éliminée par les reins :

$$y_r = k_1 \int x\,dt - k_1 s \int dt,$$

$$y_r = q(t - t_1) - \frac{q}{k_1} + \frac{q}{k_1} e^{-k_1(t-t_1)}.$$

La quantité de glucose éliminée par l'urine y_r est bien égale à la somme algébrique de la quantité filtrée par les glomérules, y_{r1}, et de la quantité réabsorbée par les cellules tubulaires, y_{r2}. Il suffirait d'intégrer (1) pour le vérifier.

On peut exprimer y_r en fonction de x, en remarquant que, en l'absence de régulation, $x = qt$, d'où

$$t = \frac{x}{q} \qquad \text{et} \qquad t_1 = \frac{s}{q},$$

d'où

$$y_r = x - s - \frac{q}{k_1} + \frac{q}{k_1} e^{-\frac{k_1}{q}(x-s)}$$

et le débit urinaire

$$\frac{dy_r}{dt} = 1 - e^{-\frac{k_1}{q}(x-s)}.$$

On voit que, si l'on considère l'activité cellulaire de résorption comme atteignant son maximum à l'instant $t = t_1$, où $x = s$, le débit urinaire du glucose débute lorsque $x = s$, puis croît ensuite jusqu'à une valeur constante où il se fixe, quelle que soit ensuite l'augmentation de la glycémie.

(*) Séance du 16 avril 1962.

(1) V. BROIDA, *Automatisme, régulations automatiques, servo-mécanismes*, 1 volume, Dunod, Paris, 1957.

(2) B. A. HOUSSAY, *Physiologie humaine*, 1 volume, Flammarion et Cie, Paris, 1950.

(3) Pasteur VALLERY-RADOT, J. HAMBURGER et F. LHERMITTE, *Pathologie Médicale*, I, 1 volume, Flammarion et Cie, Paris, 1948.

PHYSIOLOGIE DE LA PHONATION. — *Étude physique du fonctionnement de la glotte de l'Homme et des Chiroptères pendant la phonation, et genèse de la pression acoustique créée au sortir du larynx.* Note (*) de M. **Raoul Husson**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Pendant la phonation, la trachée constitue une tuyère convergente dont l'extrémité laminée se ferme et s'ouvre rythmiquement. Durant chaque phase de rapprochement, la lame d'air qui s'écoule reçoit de l'énergie et sa vitesse s'élève. L'énergie acoustique créée est supérieure à l'énergie de détente de l'air comprimé sous la glotte.

1. W. W. Fletcher [1], puis J. L. Flanagan [2], ont esquissé une théorie aérodynamique du fonctionnement phonatoire du larynx en assimilant la fuite d'air à travers la glotte à un écoulement à travers un *orifice en paroi mince*, modulé en débit par le décours en fonction du temps de l'ouverture glottique.

En conséquence de cette théorie : *a.* l'onde de pression créée au sortir du larynx ne fait que reproduire le décours en fonction du temps de l'ouverture glottique; *b.* l'énergie acoustique créée est alimentée uniquement par l'énergie de détente de l'air comprimé sous la glotte.

Ces deux conséquences sont en contradiction avec deux faits expérimentaux mis en évidence au Laboratoire de Psychophysiologie de la Sorbonne sur les voix ultra-puissantes de théâtre : *a.* ces voix peuvent contenir des harmoniques allant jusqu'à 30 000 Hz (et plus); *b.* les pressions acoustiques peuvent atteindre au sortir du larynx un niveau mesuré de 165 dB (soit environ 3 W/cm^2 en unités de puissance et 840 000 baryes en unités de pression).

2. En vue de rendre compte de ces deux faits, nous avons abandonné le schéma d'un écoulement à travers une ouverture en paroi mince, et assimilé la trachée, d'après des coupes tomographiques [3] prises par le Docteur A. Djian sur des chanteurs de l'Opéra, à une *tuyère convergente* (longue de 5 cm environ) terminée par un conduit glottique cylindrique laminé dont les parois se rapprochent et s'écartent rythmiquement, ce qui commande la fréquence du son émis par un mécanisme de sirène [[4], [5]].

Dans la trachée et jusqu'à l'entrée de la glotte, l'écoulement aérien se fait en *régime permanent.* La vitesse, qui ne dépasse jamais 1 cm/s au bas de la trachée, croît à mesure que diminue la section trachéale. Sa valeur à l'entrée de la glotte croît donc à mesure que la fente glottique se rapetisse au cours de chaque période, et peut atteindre l'ordre de grandeur de 20 000 cm/s lors de surpressions sous-glottiques de l'ordre de 400 cm d'eau.

Si l'on admet que l'écoulement à travers la glotte *ne modifie pas cette vitesse*, il s'ensuit que, au cours de chaque période glottique, la vitesse de

fuite à la sortie de la glotte : *a.* part de zéro et croît très vite; *b.* diminue légèrement durant le décours de la phase d'écartement des cordes vocales; *c.* puis croît rapidement durant la phase de rapprochement pour atteindre sa *valeur subsonique maximale* (correspondant à la dénivellation de pression).

Dans de telles hypothèses, l'énergie acoustique créée au-dessus de la glotte est encore alimentée *uniquement* par l'énergie de détente de l'air comprimé sous la glotte. De plus l'énergie cinétique des jets d'air, qui est de la forme $(1/2)\,\rho\,AU^3$ (où A désigne la surface de la glotte, ρ la masse volumique de l'air et U sa vitesse de fuite), croît encore *insuffisamment vite*, en fonction de la surpression sous-glottique, pour rendre compte des intensités sonores observées au sortir de la glotte dans le chant théâtral.

3. On est ainsi conduit à admettre que la vitesse d'écoulement de l'air croît nécessairement durant son passage à travers le conduit glottique laminé terminal. Or, cet écoulement se fait en *régime variable*, puisque les bords de la glotte s'écartent et se rapprochent rythmiquement (à la vitesse moyenne de 0,5 mm en un demi-millième de seconde, soit de 100 cm/s, soit 200 fois plus petite que la vitesse d'écoulement).

Durant chaque phase d'écartement des cordes vocales, la vitesse d'écoulement varie peu (elle diminue légèrement). Mais durant chaque *phase de rapprochement* (qui va jusqu'au contact), la lame d'air intraglottique se trouve soumise à une sorte de « quasi-percussion » qui la comprime et élève sa vitesse. Un calcul approché facile montre qu'elle reçoit ainsi une *quantité de mouvement* qui peut élever sa vitesse de l'ordre de plusieurs centaines de mètres par seconde.

Dans ces conditions, l'énergie cinétique des bouffées d'air glottiques (énergie proportionnelle à U^3) se trouve suffisamment accrue pour rendre compte des niveaux sonores réalisés au sortir du larynx dans le chant théâtral.

Un tel schéma de fonctionnement entraîne les importantes conséquences suivantes :

1° Le larynx est devenu une machine aérodynamique qui *fournit* de l'énergie au fluide qui le traverse au cours de chaque phase durant laquelle la glotte *se referme*. Cet apport d'énergie se traduit par un accroissement important de la vitesse d'écoulement durant chacune de ces phases de rapprochement.

2° L'énergie acoustique créée par les intermittences de l'écoulement glottique est de ce fait beaucoup plus élevée que l'énergie de détente de l'air comprimé sous la glotte, contrairement aux résultats des théories élémentaires rappelées plus haut.

3° A la fin de chaque période d'ouverture de la glotte, durant la phase de rapprochement des cordes vocales, les masses d'air expulsées de la glotte constituent un *piston fortement accéléré*, circonstance créant des

harmoniques nombreux et intenses, et pouvant même donner naissance à une *onde de discontinuité de pression* à la sortie de la bouche (expliquant les effets tympaniques sévères du chant théâtral à proximité du sujet qui chante).

4. Les trois conséquences énumérées ci-dessus font mieux comprendre le déterminisme physiologique de l'intensité et des caractéristiques acoustiques de la voix humaine, ainsi que celui des mêmes qualités afférentes aux sons émis par la Chauve-Souris (*Myotis myotis*), bien étudiés par H. Fischer et H. Gerken, et dont le larynx fonctionne comme celui de l'Homme pendant la phonation [6].

Il résulte en effet des conclusions ci-dessus (3, 1° et 2°) que l'intensité des sons produits par la glotte s'accroît considérablement lorsque *diminue* la durée de la phase de rapprochement des cordes vocales, puisque s'*élève en proportion* la *quasi-percussion* reçue par la lame d'air intra-glottique dans le même temps. Cette remarque justifie les observations de R. Timcke [7], puis de R. Husson [8], selon lesquelles l'élévation de l'intensité est toujours contemporaine d'une diminution de la durée de la phase de rapprochement et d'une augmentation de la durée de la phase de contact des cordes vocales à chaque période. Cette diminution de la durée de la phase de rapprochement n'est que la conséquence d'une *élévation du tonus* de la musculature sphinctérienne glottique, qui devient ainsi, avec le niveau de la *surpression sous-glottique*, un second facteur primordial de l'intensité de la voix.

Le larynx de *Myotis myotis*, ainsi que celui de nombreux Chiroptères, se caractérise par un développement énorme des cartilages et de la musculature sphinctérienne du larynx (qui occupent parfois une forte partie du médiastin). Si le faible volume d'air disponible réduit en proportion la dépense aérienne à chaque période, les tonus élevés réalisés produisent des phases ultra-brèves de retour en contact des cordes vocales, ce qui suffit à élever les vitesses de fuite au sortir de la glotte et à créer des fournitures laryngées atteignant l'ordre de grandeur observé de 100 000 Hz et plus.

(*) Séance du 25 avril 1962.

(1) W. W. Fletcher, *Thesis*, Northwestern University, 1950.

(2) J. L. Flanagan, *Journal of Speech and Hearing Research*, 1, juin 1958, p. 99-116.

(3) R. Husson et A. Djian, *Journal de Radiologie et d'Électrologie*, 33, fasc. 3-4, Masson, Paris, 1952, p. 127-135.

(4) R. Husson, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 242.

(5) R. Husson, *Physiologie de la phonation*, in-8° de 592 pages, 219 figures, Masson, Paris, 1962.

(6) H. Fischer et H. Gerken, *Annales d'Oto-Laryngologie*, 78, n° 9, 1961, p. 577-585.

(7) R. Timcke, *Revue de Laryngologie*, Bordeaux, supplementum de juillet 1957, p. 619-624.

(8) R. Husson, *Revue de Laryngologie*, Bordeaux, 1960, p. 403-411.

ACOUSTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Détermination théorique de l'intelligibilité du langage en présence d'un bruit de masque.* Note (*) de M. **René Lehmann**, transmise par M. Camille Gutton.

Nous savons que l'intelligibilité du langage dépend, outre des conditions ambiantes d'écoute, de divers paramètres de nature purement physique tels que les niveaux et spectre de la parole et du bruit de masque. La mesure directe de l'intelligibilité d'un système de transmission donné peut évidemment se faire, en présence ou non d'un bruit masquant, en utilisant des méthodes classiques employées couramment dans la technique téléphonométrique, mais il est alors nécessaire d'exécuter les essais sur une équipe d'opérateurs, ce qui est évidemment long et souvent difficile à mettre en œuvre. Il a donc semblé intéressant, à la suite de travaux publiés par French et Steinberg (1), d'étudier une méthode d'application simple et utilisable dans le cas d'un bruit de masque relativement stable et ayant un spectre suffisamment étendu. A cet effet, il suffit d'analyser le spectre du signal S (parole) et du bruit de masque B, à l'aide d'un filtre permettant la détermination des niveaux de pression acoustique dans dix bandes d'égale tonie (2) limitées par les fréquences 200 et 7 000 Hz et de déterminer les rapports signal sur bruit S/B dans ces dix bandes. A chacun de ces dix rapports, correspond un indice de compréhension partiel A_i variable entre 0 et 0,1 et l'indice de compréhension global A :

$$A = \sum_{1}^{10} A_i$$

est égal à la somme des dix indices partiels A_i ainsi déterminés.

Calcul des indices de compréhension. — Une longue étude expérimentale nous ayant permis de montrer que l'intelligibilité des mots dissyllabiques variait entre 0 et 100 % lorsque le rapport signal/bruit varie entre — 20 et + 10 dB, nous pouvons admettre :

a. qu'un indice partiel A_i est nul lorsque le rapport S/B dans la bande est inférieur ou égal à — 20 dB;

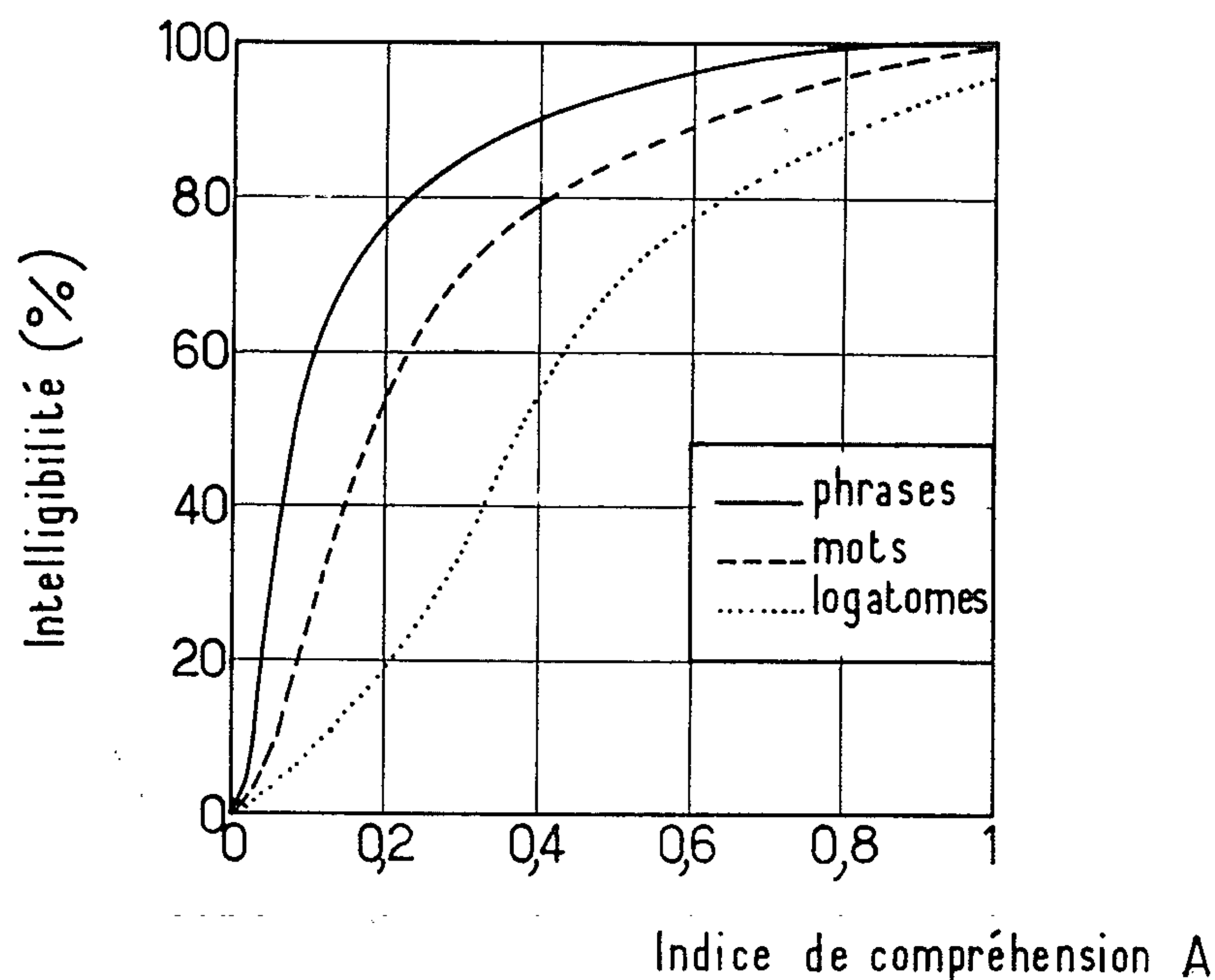
b. qu'un indice partiel A_i est égal à 0,1 lorsque le rapport S/B dans la bande est égal ou supérieur à + 10 dB;

c. qu'un indice partiel A_i croît de 0,0033 par décibel d'augmentation du rapport S/B à partir de — 20 dB (0,0033 = 0,1/30).

On voit immédiatement que, dans ces conditions, l'indice de compréhension global A défini par la relation précédente sera toujours un nombre compris entre 0 et 1.

Détermination de l'intelligibilité et exemple. — Pour obtenir l'intelligibilité de la parole, il est nécessaire d'établir une corrélation entre l'indice de

compréhension A qui vient d'être défini et la netteté pour divers types de phonèmes (logatomes, mots, phrases). A cet égard, la figure donne un réseau de courbes établi expérimentalement et permettant le calcul de l'intelligibilité.



Relation entre l'indice de compréhension et l'intelligibilité pour les logatomes, mots et phrases.

A titre d'exemple, considérons l'écoute de mots dissyllabiques émis à un niveau global de 80 dB dans un bruit blanc de masque ayant une énergie constante par hertz et émis au même niveau. Le calcul des indices partiels A_i pour les dix bandes d'égale tonie conduit aux valeurs suivantes :

Bandes d'égale tonie (Hz).	S/B (dB).	A_i.
200- 450	−10	0,033
450- 750	− 5	0,05
750-1 100	0	0,067
1 100-1 550	+ 1	0,07
1 550-2 100	+ 2	0,074
2 100-2 700	− 1	0,064
2 700-3 300	− 5	0,05
3 300-4 100	−15	0,016
4 100-5 200	−20	0
5 200-7 000	−30	0
INDICE A TOTAL		0,424

A cet indice A global de 0,424, correspond une intelligibilité pour les mots dissyllabiques de l'ordre de 80 %, alors que la détermination directe

et subjective conduit à une valeur de l'ordre de 75 %. Cet écart de 5 % s'explique, d'ailleurs, par l'action masquante des basses fréquences (inférieures à 200 Hz) qui n'a pas été prise en considération dans cette théorie.

(*) Séance du 25 avril 1962.

(1) N. R. FRENCH et J. C. STEINBERG, *J. Acous. Amer.*, 1947, p. 90.

(2) *Tonie :* caractère de la sensation auditive lié à la fréquence des sons.

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Sur le déterminisme de la ponte chez les Coléoptères troglobies* (Bathysciinæ *et* Trechinæ). Note (*) de
Mme **Sylvie Deleurance** et M. **Édouard-Philippe Deleurance**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Ce déterminisme est à caractère *immédiat*; le dépôt de l'œuf ne dépend pas du maintien de conditions durables : la femelle, transportée dans un autre milieu, est capable de pondre dès le lendemain de son transfert. La sécurité de l'œuf dépend toujours de la valeur de la corrélation entre le *paramètre significatif* et le milieu requis.

Au laboratoire, on peut provoquer la dissociation de ces éléments qui, dans la nature, forment une structure fonctionnelle, et conduire l'Insecte à se tromper. Certains de nos dispositifs d'élevage, tels les supports en toile de nylon, permettent la ponte, mais l'œuf ne se développe pas (1). Bien que nous n'ayons pas encore dégagé d'une façon précise les facteurs qui guident la femelle dans le choix des emplacements, notre analyse donne à penser que l'humidité et l'agitation de l'air sont déterminants. Une très légère modification de l'une d'entre elles amène le sujet à cesser de pondre et ce, d'une manière radicale; l'observateur non averti risque d'en être complètement dérouté (2).

Ces deux exigences fondamentales expliqueraient que, dans nos élevages en chambre froide, la femelle ponde sans discrimination, alors que dans la grotte, elle ne laisse probablement pas ainsi ses œufs exposés à nu sur la paroi. L'absence de discrimination au laboratoire résulterait de l'*uniformité* du microclimat favorable, réalisant ainsi une structure dont la forme *visuelle* et corrélative dans la nature — la fente ou niche — a disparu, tout en laissant intacte la forme écologique, la seule en jeu dans l'univers de l'Insecte.

L'expérimentation sur *Aphænops* et *Leptodirus* prouve que la ponte est un acte soumis d'une manière impérative à une stimulation *externe*. L'œuf demeure bloqué dans l'oviducte jusqu'à la levée de l'inhibition interne, provoquée par la rencontre du stimulus approprié; sinon il est résorbé. Cette action astreignante du milieu externe demeure le plus souvent masquée par la faible marge qui existe entre les conditions d'élevage propres à l'imago et celles qui conviennent à la ponte. Dans une population de femelles, le caractère capricieux de la ponte semble ressortir à un phénomène banal de sélection et de statistique. En réalité, quand on serre de très près les conditions d'élevage, on arrive à supprimer totalement la ponte (*Aphænops*).

L'exquise sensibilité au microclimat de nos troglobies explique leur indifférence *foncière* à l'égard du milieu pédologique. Elle n'est cependant pas apparente. Cela tient au fait que les matériaux jouent par leurs qualités

physiques sur l'écoclimat. Le plâtre, le calcaire, par leur rôle tampon sur l'humidité, facilitent le contrôle de l'hygrométrie. L'argile au contraire, exige de constantes corrections; mais convenablement traitée, elle donne des résultats analogues. Il n'y a donc rien d'étonnant à ce qu'on puisse élever ces insectes en milieux artificiels (boîtes en matières plastiques, toile de nylon).

(*) Séance du 25 avril 1962.

(1) L'air, tamisé par la toile, doit être suffisamment ralenti pour atteindre une vitesse inférieure au seuil critique de l'agitation de l'air, chez l'imago. Mais pour l'œuf, dont le chorion est extrêmement mince, le facteur temps d'exposition intervenant, la masse d'air brassée devient fatale. Si l'on enlève l'œuf très tôt, il se développe parfaitement dans les conditions habituelles.

(2) Dans certains dispositifs d'élevage, il suffit que la cagette support passe de la position verticale à la position horizontale pour que la ponte s'arrête immédiatement.

(Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Persistance de l'activité biologique de l'hormone de luteinisation après chauffage à 100°C en milieu acide.* Note (*) de M. **Roger Guillemin**, Mme **Andrée Colonge**, MM. **Marian Jutisz** et **Edvart Sakiz**, transmise par M. Robert Courrier.

Le chauffage à 100°C pendant 20 mn en milieu acétique (2 N) de l'hormone LH (NIH-LH-S_1) ne conduit pas à une destruction complète de l'activité biologique. L'activité spécifique de la préparation chauffée est d'environ 1/5e de celle du standard non chauffé dans le test de l'acide ascorbique ovarien et environ 1/50e dans le test de l'ovulation chez la Lapine. Chez nos animaux, la dose minimale active de la LH chauffée est inférieure ou égale à 0,9 μg/100 g de poids corporel dans le test de l'acide ascorbique ovarien et inférieure ou égale à 500 μg/kg de poids corporel dans le test de l'ovulation chez la Lapine (7).

Dans la plupart des travaux récents sur le contrôle neurohumoral de la sécrétion de l'hormone LH, il a été admis que le chauffage à 100°C d'un extrait hypothalamique en milieu acide détruit l'hormone LH qui pourrait s'y trouver, soit normalement, soit par contamination. La question de la stabilité de l'hormone LH a été étudiée ici après chauffage à 100°C en milieu acétique, en utilisant comme critères biologiques la déplétion de l'acide ascorbique de l'ovaire lutéinisé [(1), (2)] et sur les conseils de notre Maître le Professeur Robert Courrier, la ponte ovulaire chez la Lapine. Les résultats de cette série d'expériences montrent qu'une activité biologique considérable persiste dans les deux tests, après un traitement de l'hormone aussi sévère.

Méthodes et résultats. — 1. *Traitement de l'hormone* LH. — 10,6 mg de la préparation LH-NIH-S_1 (3) en solution dans 10 ml d'acide acétique 2 N sont chauffés pendant 20 mn en agitant, dans un bain-marie bouillant. La solution parfaitement claire est lyophilisée. Le produit sec est dissous dans 1 ml de tampon acétate de pyridinium 0,1 M à pH 5,0 et, après la centrifugation pour éliminer un léger trouble, la solution est filtrée sur une colonne de Sephadex G-25 (4). Un échantillon similaire (10,4 mg) de la même préparation de LH est dissous dans le même tampon et filtré dans les mêmes conditions sur Sephadex G-25. La colonne de Sephadex G-25, 1,5 × 80 cm (120 ml) est équilibrée avec le tampon acétate de pyridinium 0,1 M à pH 5,0. La filtration se fait en chambre froide (4°C) avec un débit de 9 ml/h; 94 fractions de 2 ml chacune sont recueillies. La concentration des protéines dans les fractions est mesurée dans l'ultraviolet à 280 mμ.

La récupération est de l'ordre de 97 % dans le cas de la LH non chauffée, de 62 % dans le cas de la LH chauffée. La perte observée avec la LH chauffée est probablement due à la dénaturation par la chaleur (trouble observé lors de la dissolution du produit lyophilisé dans le tampon).

2. *Activité biologique : bioétalonnages des trois préparations; tests de l'ovulation chez la Lapine.* — Une activité (possible) de la LH chauffée

a d'abord été recherchée dans quelques expériences préliminaires (non rapportées ici) pour obtenir une estimation des doses à injecter dans les étalonnages définitifs. Il s'est immédiatement avéré que la LH chauffée à 100°C avait conservé une activité biologique considérable. Un étalonnage multiple a alors été effectué, étalonnage à six points avec : trois doses de LH standard (0,3, 0,9 et 2,7 μg); trois doses de LH après filtration sur Sephadex (*cf.* supra) (0,3, 0,9 et 2,7 g); trois doses de LH chauffée à 100°C et filtrée sur Sephadex (*cf.* supra) (1,4, 4,2 et 12,6 μg). Dans ce bioétalonnage le critère utilisé est la variation de la concentration de l'acide ascorbique de l'ovaire lutéinisé [(1), (2)], cinq animaux par dose de chacun des trois produits.

Comme le montrent les résultats rapportés dans le tableau I, la LH après chauffage à 100°C a conservé une activité biologique considérable avec

TABLEAU I.

S_1 (*).	S_2.	S_3.	LHc_1 (**).	LHc_2.	LHc_3.	LHn_1 (***).	LHn_2.	LHn_3.
55,80 (****)	43,95	29,49	61,80	46,45	31,84	53,54	36,94	23,40
±3,22	±3,21	±3,30	±3,22	±3,29	±3,24	±3,22	±3,46	±3,24

(*) S : standard, LH non traitée.

(**) LHc. : LH chauffée et filtrée sur Sephadex (*cf.* texte).

(***) LHn. : LH non chauffée, filtrée sur Sephadex (*cf.* texte).

Les indices 1, 2, 3 indiquent les doses des divers produits, en ordre croissant (*cf.* texte).

(****) Moyenne des réponses avec leurs erreurs standard, ajustées par covariance sur les poids d'ovaire. Covariance utilisée après vérification :

a. d'une relation linéaire entre contenu en acide ascorbique et poids d'ovaire;

b. d'une absence d'hétérogénéité des coefficients de régression sous l'action des divers traitements;

c. d'une absence d'action des divers traitements sur les poids d'ovaire. Gain par covariance : 330 %.

une régression linéaire en fonction de la dose injectée dont la pente est absolument parallèle à celle de la LH standard ou de la LH après chromatographie sur Sephadex. L'activité spécifique de la préparation d'hormone LH après chauffage est de 20 % de celle du standard (tableau II). La filtration sur Sephadex a conduit à une certaine purification de la préparation de LH non chauffée (rapport d'activité avec le standard : 1,5) (tableau II).

Pour les tests d'ovulation chez le Lapin, 12 lapines (2,0 à 2,5 kg) ont été utilisées. On vérifie d'abord par laparotomie sous anesthésie à l'éther que les ovaires sont au repos. Quatre groupes de trois lapines sont injectés dans la veine marginale de l'oreille avec 20 μg de LH standard, 100, 500 et 1000 μg de LH chauffée, chromatographie sur Sephadex. Trois jours plus tard, les ovaires sont examinés pour observation macroscopique des signes de ponte ovulaire et formation de corps jaunes; on conserve les ovaires et un fragment de corne utérine dans le liquide de Bouin, pour examen histologique de confirmation.

L'ovulation a lieu chez tous les animaux ayant reçu 20 μg de LH standard; l'ovulation se produit aussi après injection de 1000 μg de la LH chauffée, les doses de 100 et 500 μg sont inactives.

TABLEAU II.

Analyse de variance des résultats expérimentaux et calculs des rapports d'activité des deux préparations de LH (chauffée et non chauffée) par rapport à la LH standard.

Sources de variation.	DL.	Carrés moyens.	F.
Variations totales	43	–	–
Traitements	8	854,79	***
Préparations	2	288,80	**
Régression commune	1	6223,60	***
Courbure commune	1	0,40	<1
Non parallélisme	2	11,60	<1
Courbures opposées	2	6,75	<1
Blocs expérimentaux	4	29,92	<1
Erreur	31	51,78	–

Calcul des pouvoirs R (rapports d'activité) entre « inconnus » et standard avec leurs limites de confiance ([a]) :

R pour LHc. ([b]) : 0,168 $\begin{cases} 0{,}180 \\ 0{,}154 \end{cases}$ R pour LHn. ([c]) : 1,476 $\begin{cases} 1{,}614 \\ 1{,}384 \end{cases}$

([a]) Limites de confiance vraies (pour $P = 0{,}05$) calculées d'après le théorème de Fieller ([6]).
([b]) LHc. : LH chauffée (*cf.* texte).
([c]) LHn. : LH non chauffée, chromatographiée sur Sephadex (*cf.* texte).

CONCLUSIONS. — Le chauffage à 100°C pendant 20 mn en milieu acétique (2 N) de l'hormone LH (NIH-LH-S_1) ne conduit pas à une destruction complète de l'activité biologique. L'activité spécifique de la préparation chauffée est d'environ 1/5e de celle du standard non chauffé dans le test de l'acide ascorbique ovarien et environ 1/50e dans le test de l'ovulation chez la Lapine. Chez nos animaux, la dose minimale active de la LH chauffée est $\leq$ 0,9 µg/100 g de poids corporel dans le test de l'acide ascorbique ovarien et $\leq$ 500 µg/kg de poids corporel dans le test de l'ovulation chez la Lapine ([7]).

(*) Séance du 16 avril 1962.

([1]) A. F. PARLOW, *Fed. Proc.*, 17, 1958, p. 402.
([2]) E. SAKIZ et R. GUILLEMIN (sous presse).
([3]) Hormone de lutéinisation LH d'origine ovine, préparation NIH-S_1, reçue de Endocrinology Study Section, U. S. P. H., Bethesda, U. S. A.
([4]) Sephadex G-25, medium; lot n° To 7560 M, Pharmacia, Upsala, Suède.
([5]) Z. DISCHE, p. 313, in *Methods of Biochemical analysis*, 112, Interscience Pub., New-York, 1955.
([6]) D. J. FINNEY, p. 301, in *Statistical method in biological assay*, C. Griffin Co. Pub., London, 1952.

([7]) Ces travaux ont été subventionnés par des fonds de recherche en provenance du C. N. R. S. (Centre National de la Recherche Scientifique), de Population Council, Rockefeller Institute et du Ministère américain de la Santé (USPH-A. 5534).

(*Laboratoire de Morphologie expérimentale et Endocrinologie, Collège de France, Paris.*)

BIOLOGIE. — *Action du benzoate d'œstradiol sur les conduits uro-génitaux de l'embryon de Lézard vivipare* (Lacerta vivipara *Jacquin*). Note (*) de M. **Jean-Pierre Dufaure**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Après avoir noté les effets de l'injection de benzoate d'œstradiol et de propionate de testostérone sur les tubercules génitaux de l'embryon de Lézard vivipare (1), nous nous proposons, sur ce même Reptile, de décrire l'action du benzoate d'œstradiol sur les conduits uro-génitaux.

Les injections sont effectuées sur des œufs cultivés *in toto* sur albumine d'œuf d'Oiseau, suivant une technique voisine de celle mise au point par Raynaud pour l'Orvet (2). Les présents résultats portent sur 27 embryons qui ont reçu de 1 000 à 1 500 U. I. d'hormones, à des stades variant entre les stades 30 (avant la différenciation sexuelle) et 34 (après la différenciation sexuelle) de la table de Dufaure et Hubert (3). Les embryons sont disséqués et fixés à partir du stade 37.

Action sur les canaux de Müller. — *a. Chez le mâle.* — Rappelons que, lors du développement normal, des canaux de Müller typiques ne s'édifient chez le mâle que dans la région antérieure et disparaissent rapidement (stade 37) (4). Chez les individus injectés, les segments droit et gauche situés en avant des gonades ne régressent pas (*fig.* 1); ils peuvent même être légèrement stimulés. L'étude microscopique de cette région montre, de chaque côté, la présence d'un canal dont le diamètre et la longueur varient suivant les cas; il débute antérieurement par un petit ostium et se termine par un cordon cellulaire très court; à la suite de cette formation le trajet de l'oviducte est seulement marqué par la présence d'un repli et d'un épaississement péritonéal. Chez deux individus, les canaux de Müller sont plus fins mais s'étendent postérieurement au-delà des gonades (*fig.* 2). Nous n'avons pas remarqué de différences très sensibles suivant les stades auxquels nous avons opéré.

b. Chez la femelle. — Si les canaux de Müller sont normaux chez certaines femelles, il faut noter chez d'autres deux actions particulières :

— Cinq individus ont subi une action ambosexuelle : leurs canaux de Müller sont incomplets; développés seulement dans la région antérieure ils pourraient en imposer pour un mâle si l'étude microscopique de la gonade ne montrait pas qu'il s'agit incontestablement d'individus femelles.

— Dans trois cas, les canaux de Müller sont stimulés atypiquement. Ils présentent à la dissection des nodules dans les régions moyenne et postérieure (*fig.* 3). Chaque nodule correspond à un segment müllérien secondaire qui chemine parallèlement au canal principal sur une distance plus ou moins longue (20 à 180 μ) et débouche dans celui-ci. La structure du canal secondaire est semblable à celle du canal principal (*fig.* 4).

Action sur les mésonéphros et les canaux de Wolff. — Généralement, les mésonéphros et les canaux de Wolff ne sont pas affectés par le traitement hormonal. Cependant chez quelques individus des deux sexes les canaux de Wolff et les tubules du mésonéphros sont hypertrophiés, ces derniers pouvant présenter des signes de nécrose.

Chez les cinq femelles qui ont subi une action ambosexuelle une dégénérescence d'une forme particulière affecte l'un des deux canaux de Wolff. Ce phénomène est localisé dans la région postérieure du mésonéphros. Dans deux cas, le canal de Wolff présente ventralement différents points de nécrose; le conduit est alors plus ou moins irrégulièrement interrompu. Chez un autre individu, l'ouverture, toujours ventrale est plus régulière : en section transversale, le canal de Wolff offre l'aspect d'une cupule recouverte par un feuillet cœlomique (*fig.* 5). Enfin chez deux individus, le feuillet cœlomique est lui-même interrompu et le canal de Wolff s'ouvre largement en entonnoir dans la cavité générale (*fig.* 6). Nous ne pensons pas que cet aspect, pour le moins inhabituel, soit un artefact.

Discussion. — Chez le mâle nous n'avons pas obtenu l'édification de canaux de Müller complets mais seulement la persistance des segments qui se forment lors du développement normal. L'action sur les gonades, qui n'est pas mentionnée dans le présent travail, est encore plus discrète : aucune édification corticale ne s'est réalisée. Rappelons, par contre, que les injections de benzoate d'œstradiol entraînent une régression importante des tubercules génitaux ([1]). Le benzoate d'œstradiol agit surtout comme un inhibiteur. Dantschakoff ([5]) travaillant sur une espèce ovipare de *Lacerta* (probablement *L. agilis*) a obtenu une inversion sexuelle impor-

Explication des figures.

Fig. 1. — Appareil uro-génital d'un mâle au stade 39 après injection de benzoate d'œstradiol. Remarquer les segments müllériens droit et gauche dont les extrémités postérieures sont indiquées par des flèches (G × 15).

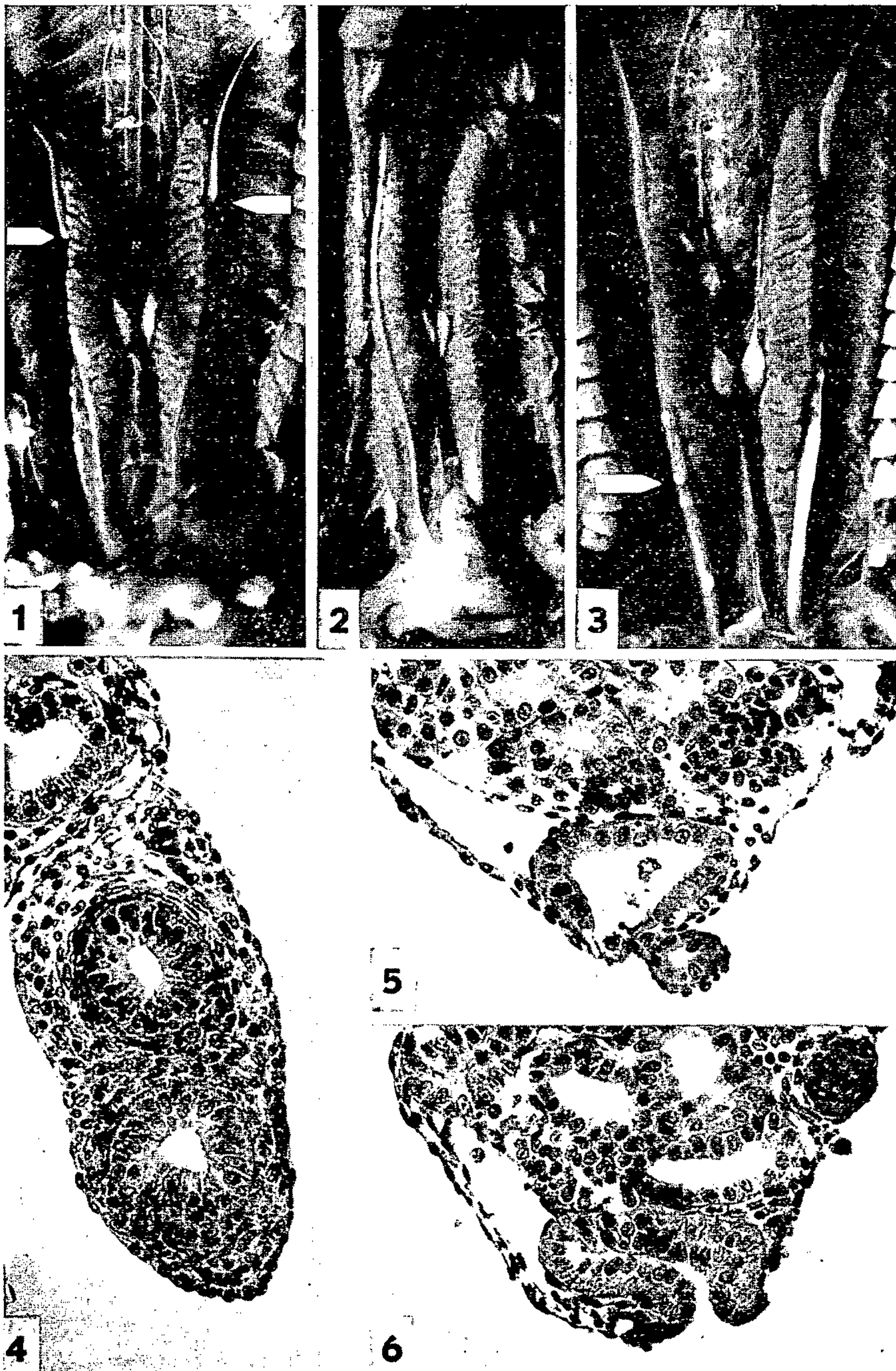
Fig. 2. — Appareil uro-génital d'un mâle au stade 38 après injection de benzoate d'œstradiol. Le canal de Müller droit est visible sur tout son trajet; le canal gauche, caché par le mésonéphros, n'est développé que jusqu'au niveau des gonades. On remarquera que les tubercules génitaux, situés sur les bords de la fente cloacale, sont fortement régressés (G × 15).

Fig. 3. — Appareil uro-génital d'une femelle au stade 39 après injection de benzoate d'œstradiol. Les principaux nodules présentés par les canaux de Müller sont indiqués par des flèches (G × 15).

Fig. 4. — Coupe transversale d'un canal de Müller dédoublé au niveau des nodules. Les deux canaux sont superposés dorso-ventralement (G × 450).

Fig. 5. — Coupe transversale dans la région postérieure d'une femelle ayant subi une action ambosexuelle. Le diamètre du canal de Müller est réduit; le canal de Wolff, ouvert ventralement, forme une cupule (G × 450).

Fig. 6. — Coupe transversale dans la région postérieure d'une autre femelle ayant subi une action ambosexuelle. Le canal de Müller manque; le canal de Wolff est ouvert dans le cœlome (G × 450).


1
2
3
4
5
6

tante des gonades et des canaux de Müller après des injections de folliculine. Il semble que Dantschakoff ait opéré sur des stades plus jeunes que les nôtres; cependant elle a observé la féminisation complète des canaux de Müller du mâle en traitant un stade équivalent à notre stade 30. Il est possible que, chez *Lacerta vivipara*, le déterminisme sexuel soit plus fort ou la différenciation sexuelle plus précoce que dans l'espèce étudiée par Dantschakoff. Cette différenciation sexuelle s'effectuerait alors plus tôt que nous ne le pensons.

Chez la femelle, le benzoate d'œstradiol a réalisé des stimulations atypiques (formation de canaux de Müller secondaires) et des inhibitions (action ambosexuelle). Les différents cas de nécrose semblent aussi résulter d'une action inhibitrice.

Des incertitudes subsistent dans notre protocole expérimental. L'œuf étant très petit et très comprimé, une quantité d'hormones variable ressort toujours à la suite de l'injection; aussi tous les individus ne reçoivent-ils pas exactement la même dose. Cette remarque permet d'expliquer certaines variations observées dans les résultats. Les actions atypiques pourraient alors être dues à des doses élevées d'hormones.

En conclusion, il semble d'après ces expériences que :

1° les stimulations dues au benzoate d'œstradiol soient faibles (chez le mâle) ou atypiques (chez la femelle dans certains cas) alors que les inhibitions sont importantes;

2° Le sexe soit fortement déterminé ou la différenciation sexuelle très précoce chez *Lacerta vivipara*.

De nouvelles expériences sont nécessaires pour préciser ces résultats.

(*) Séance du 25 avril 1962.

(1) J.-P. Dufaure, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1130.
(2) A. Raynaud, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1715.
(3) J.-P. Dufaure et J. Hubert, *Arch. Anat. micr. et Morph. exp.* (sous presse).
(4) J.-P. Dufaure, *Arch. Anat. micr. et Morph. exp.*, 50, 1961, p. 69-80.
(5) V. Dantschakoff, *Arch. f. Entw. mech. d. Organ.*, 138, 1938, p. 465-521.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.*)

MICROBIOLOGIE. — *Influence du galactose et du lactose sur le taux de sporulation de mutants galactose négatifs d'une souche oligosporogène de* Bacillus megaterium. Note (*) de Mlle **Jacqueline Millet** et M. **Jean-Paul Aubert**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

L'effet restaurateur de la sporulation chez les mutants oligosporogènes de *Bacillus megaterium* nécessite une croissance préalable sur ces substrats. L'effet du lactose est lié au métabolisme de la partie galactose de ce composé.

Nous avons montré [1] que le rétablissement de la sporulation chez une souche oligosporogène (Osp) de *B. megaterium* par le galactose (gal) ou le lactose (lac) n'apparaissait que si ces substrats avaient été utilisés pendant la croissance, que cet effet ne pouvait être interprété comme une action simple nutritionnelle ou inhibitrice et qu'il était plus vraisemblablement lié à la régulation enzymatique.

Dans la présente Note, nous rapportons l'étude de ce phénomène chez des mutants Osp qui ne peuvent utiliser le gal pour leur croissance (gal$^-$).

Matériel et techniques. — Les mutants gal$^-$ dérivent de Osp 106 dont les propriétés ont été décrites ailleurs [(1), (2)]. Deux types ont été étudiés : l'un Osp 106 Fa qui est gal$^-$ lac$^-$ (pas de croissance sur lactose), l'autre Osp 106 Fd qui est gal$^-$ lac$^+$. Ces deux souches ont été sélectionnées après irradiation ultraviolette de spores de Osp 106, par leur caractère gal$^-$.

Osp 106 est inductible pour la croissance sur gal et lac, les enzymes suivantes sont inductibles par gal : galactose-perméase, β-galactosidase, galactokinase, galactose-1-Ph-uridyltransférase [1]. Le glycérol (gly) inhibe très peu la biosynthèse de ces enzymes, le glucose (glu) l'inhibe complètement.

Osp 106 Fa (gal$^-$ lac$^-$) cultivé sur gly en présence de gal (1 g/l) ne possède ni galactose-perméase (pas de concentration du gal ^{14}C) ni galactokinase, la β-galactosidase est induite à la moitié du maximum; cultivé sur mélibiose, il n'utilise que le reste glu, le gal étant libéré dans le milieu.

Osp 106 Fd (gal$^-$ lac$^+$) cultivé sur gly en présence de gal (1 g/l) est capable de concentrer le gal ^{14}C, possède une activité normale en β-galactosidase, mais il est dépourvu de galactokinase.

Les milieux et conditions de culture ont été décrites ailleurs [2]. Les expériences sont faites en milieu minéral agité à 30° dans l'air. Les spores sont comptées aux temps indiqués dans le texte.

Résultats. — 1° *Osp* 106. — Rappelons le taux de sporulation de la souche mère cultivée sur différents substrats (1 g/l) [1] : glu : $0{,}3.10^{-3}$; gly : $0{,}02.10^{-3}$; gal : 60.10^{-3}; lac : 200.10^{-3}.

2° *Mutants gal$^-$*. — A. *Influence du gal :* La croissance est normale sur glu ou gly que le milieu contienne ou non du gal. Les taux de sporulation

24 h après la croissance sur le substrat métabolisable sont rapportés dans le tableau ci-dessous :

Taux de sporulation 24 h *après la fin de la croissance.*

	Osp 106 Fa.	Osp 106 Fd.
Glu (1 g/l)	$0,6.10^{-3}$	$0,5.10^{-3}$
Glu (1 g/l) + gal (1 g/l)	7 »	0,008 »
Gly (1 g/l)	0,3 »	1 »
Gly (1 g/l) + gal (1 g/l)	3 »	0,007 »

Toutes les spores forment des clones gal^- lac^- dans le cas de Osp 106 Fa et gal^- lac^+ dans le cas de Osp 106 Fd.

Si l'on attend plus longtemps on observe, après 50 à 70 h selon les cas, dans les milieux contenant du gal, une nouvelle croissance sur ce substrat. Le taux de sporulation après cette croissance devient 150.10^{-3} pour Osp 106 Fa et 290.10^{-3} pour Osp 106 Fd. Toutes les spores forment des clones gal^+ lac^+ semblables à Osp 106 et correspondent vraisemblablement à la sélection de mutants réverses.

B. *Influence du lac :* Ensemencé sur lac, Osp 106 Fa ne présente aucune croissance pendant 4 jours et l'on n'observe aucun effet sur la sporulation. Dans les mêmes conditions, Osp 106 Fd utilise le reste glu du lac et le gal est rejeté dans le milieu; 24 h après l'arrêt de la croissance, le taux de sporulation est de $0,1.10^{-3}$ et toutes les spores forment des clones gal^- lac^+.

Si l'on attend plusieurs jours, on observe une croissance sur lac de Osp 106 Fa et une nouvelle croissance sur gal de Osp 106 Fd; les taux de sporulation 24 h après la fin de ces croissances sont : 200.10^{-3} pour Osp 106 Fa et 30.10^{-3} pour Osp 106 Fd. Dans les deux cas, les spores forment des clones gal^+ lac^+ semblables à Osp 106.

Discussion. — Chez Osp 106 Fa qui ne concentre pas le gal, on observe un très léger effet stimulateur de ce composé (10 fois) qui n'est pas significatif. Chez Osp 106 Fd qui concentre le gal, on observe en revanche un effet inhibiteur de ce composé, particulièrement net (150 fois) dans le cas du mélange gly + gal qui est aussi celui où la galactose-perméase est induite au maximum. Ainsi, la concentration à l'intérieur de la cellule de gal non métabolisable n'influe pas sur la croissance mais joue un rôle inhibiteur sur la sporulation.

L'effet restaurateur, par le gal ou le lac, de la sporulation chez les mutants Osp de *B. megaterium* ne se manifeste donc plus chez les deux types de souches gal^- étudiées, cependant le phénomène est pleinement rétabli chez les mutants réverses gal^+ de ces souches. Ceci confirme ce que des expériences précèdentes suggéraient déjà [1]; la croissance sur

gal ou sur lac est une condition nécessaire à l'expression du phénomène. D'autre part, les résultats obtenus avec Osp 106 Fd cultivé sur lac montrent que c'est le métabolisme du reste gal qui est responsable de l'effet du lac.

(*) Séance du 25 avril 1962.

(1) J.-P. AUBERT et J. MILLET, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3146.

(2) J.-P. AUBERT, J. MILLET, E. PINEAU et G. MILHAUD, *Biochimica Biophysica Acta*, 51, 1961, p. 529.

(*Laboratoire des Isotopes, Institut Pasteur, Paris.*)

CANCÉROLOGIE. — *Cancers du chrome et complexe chrome-imidazole.* Note (*) de Mme **Simone Champy-Hatem**, transmise par M. Christian Champy.

L'étude des métaux cancérigènes en présence d'imidazole s'est révélée féconde avec le nickel et le cobalt. Il est intéressant d'observer en présence du même noyau un troisième métal dont l'activité est établie : le chrome.

Une étude physicochimique du chlorure de chrome ($CrCl_3$) en présence d'imidazole est conduite en milieu aqueux. Préalablement à cette étude, on déplace l'hydroxyde de chrome soit par la soude, soit par l'imidazole à partir du chlorure de chrome. Un précipité d'hydroxyde de chrome gris vert se forme. L'analyse indique qu'il est le même dans les deux cas.

Ce précipité, une fois essoré mais non desséché, mis au contact de solutions aqueuses d'imidazole très concentrées (environ à 50 %) donne naissance à la base complexe soluble. Le milieu se colore en 24 h et toutes les bandes du chrome apparaissent dans la phase aqueuse (*fig.* 1). La solubilisation ainsi réalisée s'explique par une interaction chrome-imidazole. Cependant, si ce même précipité gris d'hydroxyde, avant d'être mis au contact de la même solution d'imidazole, est desséché, le complexe ne se forme pas. La phase aqueuse où figure l'imidazole ne révèle pas, observée dans les mêmes conditions, la présence du chrome.

Il semble que l'état pseudo-colloïdal, l'architecture de l'édifice moléculaire et la dimension des particules, soit un des facteurs de la complexion. On rejoint ici les travaux de Grogan ([1]) qui a signalé une relation entre le volume des particules du chrome et la fréquence des tumeurs provoquées.

Le même résultat a été obtenu avec l'histamine ([2]).

Les méthodes spectrales et conductimétriques font apparaître des particularités lorsque le chlorure de chrome et l'imidazole sont en contact.

1° *Méthode spectrale.* — La méthode des variations continues de Job est appliquée à l'absorption lumineuse dans l'ultraviolet dans une région où l'absorption des constituants est naissante.

Les mélanges contenant des proportions variables de constituants à volume constant ne sont clairs que dans une certaine zone de pH, aussi les courbes sont-elles interrompues. On observe, cependant, un écart à la loi d'additivité et un seul (*fig.* 2 et 3).

2° *Méthode conductimétrique.* — Prenons le chlorure de chrome à un titre déterminé et ajoutons des équivalents d'imidazole en maintenant constant le titre du chlorure de chrome. L'imidazole est donc introduit à l'état cristallisé dans la solution titrée de chlorure de chrome. La courbe donnant la conductivité spécifique du mélange décroît puis un palier se forme (*fig.* 4). Les conductivités spécifiques de l'imidazole et du chlorure de chrome ne

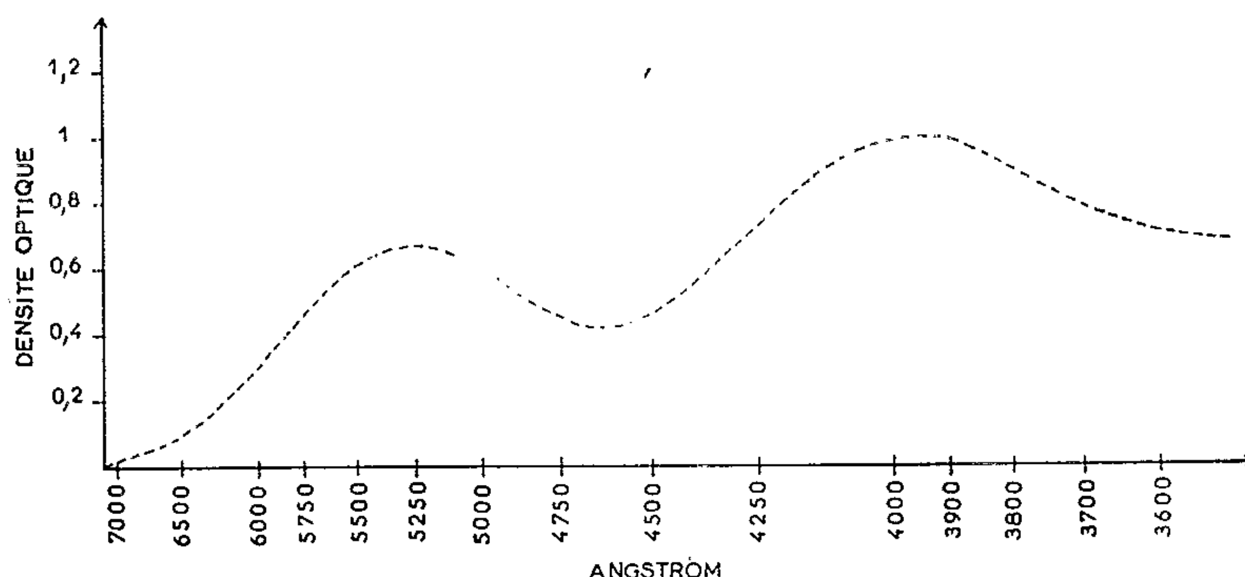


Fig. 1. — Spectre de la solution obtenue en mettant l'hydroxyde de chrome : $Cr(OH)_3$, essoré, au contact d'imidazole en solution aqueuse très concentrée (# 50 %). On voit apparaître les bandes du chrome.

Épaisseur traversée : $e = 0,3$ cm.

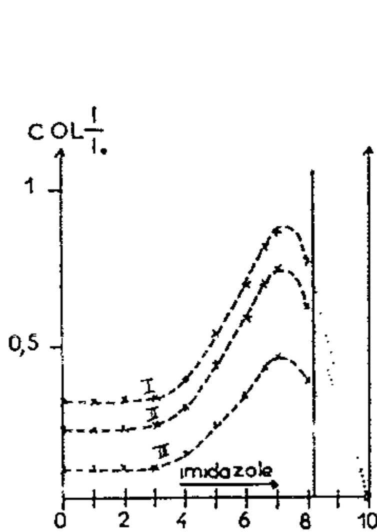


Fig. 2.

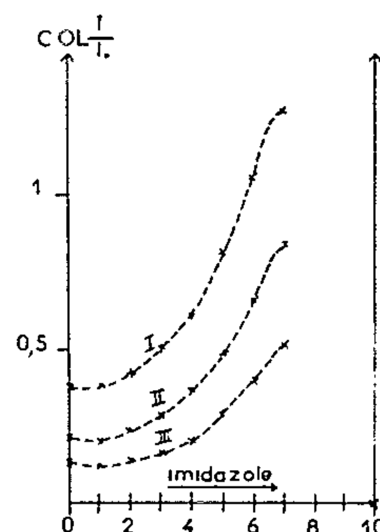


Fig. 3.

Fig. 2. — Densité optique des mélanges de solutions M/800 de chlorure de chrome ($CrCl_3$) et d'imidazole, prises en proportions variables, concentration moléculaire globale ($CrCl_3$) + ($C_3H_4N_2$) constante.

En ordonnée : colog I/I_0.

En abscisse : proportions relatives des solutions de $CrCl_3$ et de $C_3H_4N_2$ dans 10 ml de mélange.

Épaisseur traversée : $e = 3$ cm; température : 25°.

Longueurs d'ondes : I, $\lambda = 2\,350$ Å; II, $\lambda = 2\,400$ Å; III, $\lambda = 2\,500$ Å.

pH solution $CrCl_3$: 3,8; pH solution $C_3H_4N_2$: 6,7; pH mélange maximal : 4,8; pH mélange contenant 7 ml de $CrCl_3$ et 3 ml de $C_3H_4N_2$: 4,4.

Les solutions des constituants sont claires ainsi que celles de neuf mélanges. Seul, le dixième mélange, très riche en imidazole, est trouble; sa densité optique ne peut être mesurée mais l'allure de la courbe est caractéristique.

Fig. 3. — Densité optique des mélanges de solutions M/500 de chlorure de chrome ($CrCl_3$) et d'imidazole prises en proportions variables, concentration moléculaire globale ($CrCl_3$) + ($C_3H_4N_2$) constante.

En ordonnée : colog I/I_0.

En abscisse : proportions relatives des solutions de $CrCl_3$ et de $C_3H_4N_2$ dans 10 ml de mélange.

Épaisseur traversée : $e = 3$ cm.

Longueurs d'ondes : I, $\lambda = 2\,400$ Å; II, $\lambda = 2\,500$ Å; III, $\lambda = 2\,600$ Å.

pH solution $CrCl_3$: 3,5; pH solution $C_3H_4N_2$: 7; pH mélange maximal : 5,1.

Les solutions des constituants sont claires ainsi que celles de sept mélanges. Les courbes sont interrompues mais l'écart à la loi d'additivité apparaît net.

laissent pas prévoir une telle particularité (*fig.* 5) et l'allure de la courbe dans la zone de pH où se pratiquent les mesures peut s'expliquer par la formation d'un complexe chrome-imidazole moins ionisé que le chlorure de chrome lui-même ([3]).

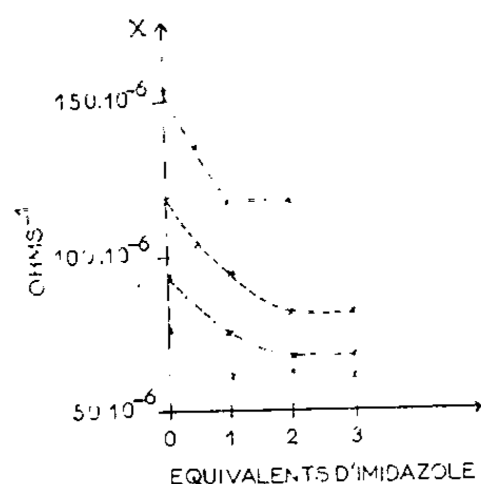


Fig. 4.

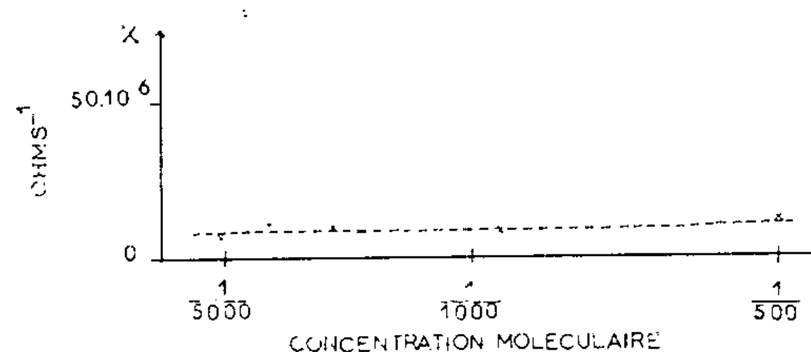


Fig. 5.

Fig. 4. — Conductivité spécifique de solutions de chlorure de chrome ($CrCl_3$) dans lesquelles on introduit les équivalents d'imidazole. Le titre du chlorure de chrome est invariable; pH ≠ 5. Température : 20°.

—·—·—·— $CrCl_3$ M/3 000 + équivalents d'imidazole;
- - - - - - - - - - $CrCl_3$ M/4 000 + équivalents d'imidazole;
——··——·· $CrCl_3$ M/5 400 + équivalents d'imidazole;
. . . . $CrCl_3$ M/6 000 + équivalents d'imidazole.

Fig. 5. — Conductivité spécifique de solutions aqueuses d'imidazole. Les concentrations étudiées comprennent celles où l'imidazole est illustré en présence de chlorure de chrome dans la figure 4.

Température : 20°.

En complexant le noyau imidazole, le chrome saisit un important levier de commande où la respiration tissulaire est vraisemblablement atteinte. Cet aspect de la question aura des développements.

(*) Séance du 25 avril 1962.

([1]) CH. GROGAN, *Canc. Philadelphie*, 4, 1957, p. 625.

([2]) S. HATEM, *C. R. Soc. Biol.*, 154, n° 3, 1960, p. 518.

([3]) G. CHARLOT, *Théorie et méthode nouvelle d'analyse qualitative*, Masson, Paris, 1949, p. 167.

La séance est levée à 15 h 35 m.

R. C.

ERRATUM.

(*Comptes rendus* du 26 mars 1962.)

Page 2257, 18e ligne, entre Kaplan et Francis Perrin *inscrire* Valletta, Giustiniani. *Ainsi le Conseil d'Administration cité, sera composé de* MM. Ponte, de Vogüe, Grandgeorge, Picard, Kaplan, Valletta, Giustiniani et Francis Perrin.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE FÉVRIER 1962.

(*Suite et fin.*)

Suomen Kemistilehti, B. 31, 1958 : *Études sur la détection, la caractérisation et le dosage des aldéhydes* III, par STIG VEIBEL, INGER GRETHE KROGH ANDERSEN et BENT JUHL NIELSEN; 1 extrait 25 cm.

Chemia Analityczna, 3, 1958 : *Organische Analyse auf grund funktioneller gruppen*, von STIG VEIBEL; 1 fasc. 24 cm.

Organicka analysa pomoci funkenich skupin, par STIG VEIBEL. Prague, 1959; 1 fasc. 24 cm.

Acta chimica Academiae scientiarum hungaricae, tomus 18, fascicule 1-4, 1959 : *Untersuchungen über 3-Amino-5-pyrazolone*, von STIG VEIBEL und S. BRÖNDUM; 1 fasc. 24 cm.

Chimie analytique, vol. 41, n°s 1-2, 1959 : *Vue d'ensemble sur la caractérisation et le dosage des acides et des anhydrides d'acides*, par STIG VEIBEL. N° 4, 1961 : *Rationalisation de l'expression des résultats analytiques. Indice moléculaire ou poids d'équivalence*, par STIG VEIBEL; 2 extraits 27 cm.

Parfumerie, cosmétique, savons, vol. 2, n° 1, 1959 : *Aperçu des méthodes utiles pour la découverte, la caractérisation et le dosage des substances à fonction hydroxyle* (aliphatique, aromatique *ou* hétérocyclique), par STIG VEIBEL; 1 extrait 31 cm.

Chemische Berichte, 93 Jahr, n^r 11, 1960 : *Notiz über Derivate des 6.8 a-Diazabenzo* [h] *azulens*, von STIG VEIBEL an SONJA FILA HROMADKO. Weinheim, Verlag chemie; 1 extrait 23 cm.

Kemisk nomenclatur. Ein imodegåelse af indvendingerne mod den nye terminologi. Faellesnordisk mode for at drøfte nomenclaturproblemer, af K. A. JENSEN og STIG VEIBEL.

A szerves vegyületek csoportelemzésének jelentösège a kutatàsban és az oktatàsban, of STIG VEIBEL. Budapest, Magyar Tudomanyos Akademia, 1961; 1 fasc. 24,5 cm.

Khimija i industrija, 33, n° 2, 1961 : *Die funcktionale organische Analyse in Chemien-Unterricht*, von STIG VEIBEL (article en langue russe); 1 fasc. 30,5 cm.

Les savants et le monde. *La vie et l'œuvre de Albert Calmette* 1863-1933, par NOËL BERNARD. Préface de PASTEUR VALLERY-RADOT. Paris, Éditions Albin-Michel, 1961; 1 vol. 20 cm (présenté par M. Jacques Tréfouël).

Cahiers scientifiques. Fasc. XXVI. *Cours d'analyse de l'École polytechnique.* Tome III. *Théorie des équations.* Fasc. I. *Équations différentielles*, par JEAN FAVARD. Paris, Gauthier-Villars, 1962; 1 vol. 24 cm.

Recherches sur les migrations du hanneton commun (melolontha melolontha *L.*), par ALBERT COUTURIER et P. ROBERT. Extrait des *Annales des Épiphyties*, n° 3, 1958. Paris, Institut national de la recherche scientifique; 1 fasc. 24,5 cm.

Recherches anatomiques et histologiques sur l'iléon des mélolonthinae (Coléoptères Scarabeides), par SIMONE COUTURIER. Extrait des *Ann. Épiphyties*, 12, n° 3, 1961; 1 fasc. 24,5 cm.

Influences anciennes sur la morphologie, l'évolution et la répartition des sols en Afrique tropicale de l'Ouest, par R. MAIGNIEN, in *7th Intern. Congress of soil science, Madison, Wics.* V. 24, 1960, 1 extrait 24 cm.

Sur les sols d'argiles noires tropicales d'Afrique occidentale, par R. MAIGNIEN. Extrait du *Bulletin de l'Association française pour l'étude du sol*; 1 fasc. 24 cm.

Que deviennent les parc nationaux du Congo et du Ruanda-Urundi?, par HENRI DE SAEGER. Extrait du bulletin *Ardenne et Gaume*, vol. XVII, fasc. 1, 1962. Gembloux, Éditions Duculot, 1 fasc. 25,5 cm.

The stability of the 24-Hour satellite, by LADISLAV SEHNAL, in *Astronautica Acta*, vol. VII, 1961, fasc. 5-6. Wien, Springer-Verlag; 1 fasc. 24 cm.

Guia de la Biblioteca de la Facultad de medicina, de JAVIER LASSO DE LA VEGA. Madrid, Universidad central, 1958; 1 fasc. 19 cm.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE MARS 1962.

Premier Ministre. Commissariat à l'énergie atomique. *Contribution à l'étude de la réactivité du graphite vis-à-vis du gaz carbonique et de l'air*, par MICHEL JACQUET. Thèse. Rapport C. E. A., n° 1934. *Contribution à l'étude de l'initiation de la détonation par choc dans les explosifs solides*, par CLAUDE FAUQUIGNON. Thèse. Rapport C. E. A., n° 2060. *Contribution à la théorie de la matière nucléaire à basse densité*, par MADAN LAL MEHTA. Thèse. Rapport C. E. A., n° 2086. *Contribution à l'étude des réactions de l'hexafluorure d'uranium avec quelques halogénures métalliques*, par MICHEL MICHALLET. Thèse. Rapport C. E. A., n° 2110. Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1961; 4 fasc. 27 cm.

Premier Ministre. Ministère de l'Éducation nationale. Institut national des sciences et techniques nucléaires. *Amélioration des méthodes de spectrométrie des neutrons rapides*, par FRANCIS CAMBON. Thèse. Rapport C. E. A., n° 2020. Gif-sur-Yvette, Centre d'études nucléaires de Saclay, 1961; 1 fasc. 27 cm.

Les mémoires scientifiques de la Revue de métallurgie, t. LVIII, n° 8, 1961 : *Mise en évidence de la recristallisation de fils de plomb autour de la température ordinaire par étude de leur comportement au cours de l'essai de traction*, par DENIS MAYER. *Étude expérimentale du mécanisme d'évacuation de la chaleur dans les bains de trempe*, par BERNARD GEORGE et ROLAND BIGOT. Paris, 2 extraits 27 cm.

Expéditions françaises à l'Himalaya 1954-1955. *Recherches géologiques dans l'Himalaya du Népal, région du Makalu*, par PIERRE BORDET. Paris, Éditions du Centre national de la recherche scientifique, 1961; 1 vol. 28 cm.

Cours de zoophysiologie. I, par BORIS RYBAK. Paris, Gauthier-Villars, 1962; 1 vol. 25 cm.

(*A suivre.*)